SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON PYRAZOL- UND PYRAZOLATOKOMPLEXEN DES ZWEIWERTIGEN PLATINS

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Burger

aus Alberweiler

1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0058

SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON PYRAZOL- UND PYRAZOLATOKOMPLEXEN DES ZWEIWERTIGEN PLATINS

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Burger

aus Alberweiler

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 16. November 1984

Dekan: Prof. Dr. K.-A. Kovar

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lindner

ABSTRACT

BURGER, WOLFGANG

SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON PYRAZOL- UND PYRAZOLATO-KOMPLEXEN DES ZWEIWERTIGEN PLATINS

$PtCl_2 \cdot 2PhCN$ (Ph = C_6H_5) reagiert mit Pyrazol unter Bildung von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (Hpz = $C_3H_4N_2$). Behandelt man diesen Komplex mit KOH oder K(pz) (pz = $C_3H_3N_2$), so entsteht der dimere Komplex $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$. Sowohl die thermische Zersetzung dieses Pyrazol-pyrazolatokomplexes als auch des $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ führt zu den Komplexen $[Pt(pz)_2]_3$ und $[Pt(pz)_2]_\infty$. Durch Reaktion von $K_2[PtCl_4]$ mit stöchiometrischer Menge K(pz) unter hydrothermalen Bedingungen erhält man eine wasserhaltige Modifikation des $[Pt(pz)_2]_\infty$. Der strukturanaloge polymere Komplex $[Pt(tz)_2]_\infty$ (tz = CHN_4) bildet sich bereits bei Raumtemperatur durch die Reaktion von $K_2[PtCl_4]$ mit Tetrazol.

Die polymeren Komplexe bilden lineare Ketten, in denen die Pt-Atome in einer "anti"-Konformation mit den Pyrazolat- bzw. Tetrazolat-Liganden verbrückt werden. Die eindimensionalen Komplexe zeigen Halbleitereigenschaften.

Im $[Pt(pz)_2]_3$ fungiert das Pyrazolation ebenfalls als Brückenligand. In diesem Komplex findet man eine "syn"-Konformation. Der trimere Komplex kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit Z = 16. Die Molekülsymmetrie ist D_{3h}. Auffallend sind die mit 303,4 - 306,7 pm kurzen (Pt-Pt)-Abstände.

Im $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ sind die monomeren Einheiten über symmetrische (N-H-N)-Brückenbindungen verknüpft. Der dimere Komplex kristallisiert in der Raumgruppe C2/c mit Z = 4 und einem (Pt-Pt)-Abstand von 337,0 pm.

Der ionische Tetrapyrazolplatinkomplex $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ kristallisiert in der Raumgruppe P2/n mit Z = 4. Es liegen isolierte $[Pt(Hpz)_4]$-Einheiten vor. Die an das Platin koordinierten Liganden sind gegeneinander um 89° verdreht.

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen in der Zeit von September 1981 bis Oktober 1984 angefertigt.

Herrn

Prof. Dr. Joachim S t r ä h l e

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, die wertvollen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft sehr herzlich danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit in irgendeiner Weise behilflich waren, möchte ich sehr herzlich danken.

Frau R. Hüpper danke ich für die Aufnahme der Röntgendiagramme. Ferner gilt mein Dank Herrn R. Schmidt für die Durchführung der Magnetmessung, Herrn G. Farag für die Aufnahme der FIR-Spektren, Herrn H. Bartholomä für die Registrierung der Massenspektren und Herrn H. J. Wurmstich für die Durchführung der C-, H-, N- und Cl-Analysen.

Herrn Dipl.-Chem. S. Uhl und Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug danke ich besonders für die Aufnahme der Lumineszenzspektren und die wertvollen Hilfestellungen bei der Auswertung.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk und der Fonds der Chemie unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

Verwendete Abkürzungen:

M . . . Metall
Hpz . . Pyrazol ($C_3H_4N_2$)
pz^- . . Pyrazolat $(C_3H_3N_2)^-$
Hiz . . Imidazol ($C_3H_4N_2$)
iz^- . . Imidazolat $(C_3H_3N_2)^-$
Htz . . Tetrazol (CH_2N_4)
tz^- . . Tetrazolat $(CHN_4)^-$
bpy . . 2,2'-Bipyridin
cod . . 1,5-Cyclooktadien
Ph . . Phenyl (C_6H_5)
Pc . . Phthalocyanin
DMSO . Dimethylsulfoxid
TTF . . Tetrathiafulvalen
TCNQ . 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG 1

2. ALLGEMEINER TEIL 4

2.1. Tetrapyrazolplatin(II)-dichloridmonohydrat 4
2.1.1. Darstellung und Eigenschaften 4
2.1.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . 5
2.1.3. Strukturbestimmung von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ 8
2.1.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe 8
2.1.3.2. Strukturbestimmung und Verfeinerung 9
2.1.3.3. Diskussion der Struktur von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ 15

2.2. Dimeres Dipyrazol-dipyrazolato-platin(II) 19
2.2.1. Darstellung und Eigenschaften 19
2.2.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . 19
2.2.3. Strukturbestimmung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ 21
2.2.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe 21
2.2.3.2. Strukturbestimmung und Verfeinerung 23
2.2.3.3. Diskussion der Struktur von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$. 28

2.3. Tris-(bis-μ_2-pyrazolato-)platin(II) 32
2.3.1. Darstellung und Eigenschaften 32
2.3.2. Strukturbestimmung von $[Pt(pz)_2]_3$ 34
2.3.2.1. Kristalldaten und Raumgruppe 34
2.3.2.2. Strukturbestimmung und Verfeinerung 36
2.3.2.3. Diskussion der Struktur von $[Pt(pz)_2]_3$ 42

2.4. Polymeres Bis-(μ_2-pyrazolato-)platin(II) 45
2.4.1. Darstellung und Eigenschaften 45
2.4.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . 46
2.4.3. Die Struktur des $[Pt(pz)_2]_\infty$ 48
2.4.4. Darstellung und Eigenschaften des polymeren Bis-(μ_2-tetrazolato-)platin(II) 50

2.5. Das Pyrazol-, Pyrazolato-Platin(II)-System 51
2.5.1. Thermoanalytische Untersuchungen 51
2.5.1.1. DTA, DTG und TG von cis-$PtCl_2 \cdot 2Hpz$ 51
2.5.1.2. DTA, DTG und TG von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ 52
2.5.1.3. DTA, DTG und TG von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ 52
2.5.1.4. DTA, DTG und TG von $[Pt(pz)_2(H_2O)]_\infty$ 52
2.5.2. Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse 53
2.5.3. Thermische Zersetzung von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ . . . 54
2.5.4. Thermische Zersetzung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ 55
2.5.5. Massenspektrometrische Untersuchungen 56
2.5.5.1. Das Massenspektrum von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ 57
2.5.5.2. Das Massenspektrum von $[Pt(pz)_2]_3$ 58
2.5.6. Genetische Zusammenhänge im Pyrazol-, pyrazolato-Platin(II)-System 59

2.6. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit 60
2.6.1. Eindimensionale elektrische Leiter 60
2.6.1.1. Elektrische Leitfähigkeit und Bändermodell . . . 60
2.6.1.2. Klassifizierung für organische Leiter 61
2.6.2. Leitfähigkeitsmessungen 62
2.6.2.1. Meßmethodik 62
2.6.2.2. Diskussion der Leitfähigkeitswerte 64

2.7. Lumineszenzmessungen 65

3. EXPERIMENTELLER TEIL 67

3.1. Ausgangsverbindungen 67

3.2. Darstellungsmethoden 67
3.2.1. $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ 67
3.2.1.1. Darstellung durch Festkörperreaktion 67
3.2.1.2. Darstellung aus Lösung 68
3.2.1.3. Darstellung der Kristalle 68
3.2.2. $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ 68
3.2.3. $[Pt(pz)_2]_3$ und $[Pt(pz)_2]_\infty$ 69
3.2.4. $[Pt(pz)_2(H_2O)]_\infty$ 69

3.2.5. $[Pt(tz)_2(H_2O)]_\infty$ 70
3.2.5.1. Umsetzung mit Li(tz) 70
3.2.5.2. Umsetzung mit Htz 70

3.3. Analysemethoden 71
3.3.1. Chloranalysen 71
3.3.2. Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen 71
3.3.3. Thermoanalytische Methoden 71

3.4. Physikalisch-chemische Untersuchungen 72
3.4.1. IR- und FIR-Spektren 72
3.4.2. Massenspektren 72
3.4.3. Leitfähigkeitsmessungen 72
3.4.4. Magnetische Messung 72
3.4.5. Röntgenographische Untersuchungen 73
3.4.5.1. Pulvermethoden 73
3.4.5.2. Einkristallmethoden 73
3.4.6. Lumineszenzspektren 73

3.5. Zählrohr-Röntgendiagramm 74

3.6. F_o - F_c -Tabellen 75

3.7. Verwendete Rechenprogramme 75

4. ZUSAMMENFASSUNG 77

5. LITERATURVERZEICHNIS 80

1. EINLEITUNG

Pyrazol, ein fünfgliedriger Heteroaromat, ist eine schwache Base und wegen seines tertiären Heteroatoms ein guter Stickstoff-Ligand. Übergangsmetall-Salze reagieren mit Pyrazol in neutralem oder schwach saurem Medium unter Bildung der Komplexe $[M(Hpz)_n]X_m$ (M = Übergangsmetall, Hpz = Pyrazol, X = Gegenion, m = Ladung des Übergangsmetalls) (1 - 5), z. B.:

$$CuX_2 + 4\ Hpz \longrightarrow [Cu(Hpz)_4]X_2$$

Bei der Reaktion von metallischem Kalium mit Pyrazol bildet sich $K^+(pz)^-$, da Pyrazol auch als sehr schwache Säure reagieren kann (6). Durch Abgabe des Protons erhält der Fünfring ein zweites nucleophiles Zentrum und eignet sich daher sehr gut als Brückenligand, so daß unter basischen Bedingungen die Bildung des Metallpyrazolat-Polymers vorherrscht:

$$MX_2 + 2\ (pz)^- \longrightarrow [M(pz)_2]_\infty + 2\ X^-$$

Den ersten synthetisierten polymeren Komplex mit dem 1,2-Dihapto-pyrazolat-Liganden stellt $[Ag(pz)]_\infty$ dar (7). Zweifach überbrückte polymere Komplexe sind von einer Reihe zweiwertiger Übergangsmetalle bekannt (8 - 10). Im $[Co(pz)_2]_\infty$ liegt eine tetraedrische Koordination am Metall vor (9). Entsprechend erwartet man für die Metalle Ni^{2+}, Pd^{2+} und Pt^{2+} mit ihrer Elektronenkonfiguration d^8 quadratisch planare Komplexe. Diese Anordnung wird im $[Ni(pz)_2]_\infty$ gefunden (11). Die Darstellung des $[Pd(pz)_2]_\infty$ wird ebenfalls beschrieben (12).

Über einen polymeren Komplex des zweiwertigen Platins mit Pyrazolat als Brückenligand wurde bislang nicht berichtet. Diese Tatsache ist wahrscheinlich auf das unterschiedliche chemische Verhalten des zweiwertigen Platins gegenüber den anderen divalenten d-Elementen zurückzuführen, denn die meisten Pyrazolato-

komplexe dieser Übergangsmetalle können durch die Reaktion einer ammoniakalischen Lösung des Metallsalzes mit Pyrazol dargestellt werden (8). Eine analoge Reaktion ist im Fall des Platins nicht durchführbar, da Pt^{2+} eine ausgesprochene Tendenz zur Ausbildung von Amminkomplexen besitzt, wie z. B. die von MAGNUS und REISET dargestellten Komplexe $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ und $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (13,14). Austauschreaktionen zeigen, daß die Pt-N-Bindung sehr stark ist (15). Eine Umsetzung von Pyrazol mit Pt(II)-Salzen in ammoniakalischem Medium führt daher zum grünen Magnus'schen Salz.

Platin(II) besitzt außerdem einen starken trans-Effekt. Dieser Effekt wirkt einer Polymerisation entgegen. Bei Reaktionen von Pt(II)-Verbindungen mit dem Pyrazolation entstehen im allgemeinen dimere Komplexe. Das Pyrazolation wird dabei in trans-Stellung zu einem bereits vorhandenen Liganden an das Platin koordiniert. Ein Beispiel dafür stellt der Komplex $[Pt_2(\mu\text{-pz})_2(bpy)_2][PtCl_6]$ dar (12). Wegen des starken trans-Effektes des Platins führt eine der Darstellung von $[Pd(pz)_2]_\infty$ analoge Reaktion nicht zu $[Pt(pz)_2]_\infty$.

Die Darstellung und Charakterisierung des polymeren Bis-(μ_2-pyrazolato-)platin(II) stellt einen Teil dieser Arbeit dar. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit sind polymere Metallpyrazolatokomplexe im allgemeinen nur wenig charakterisiert. Neben der eindeutigen Charakterisierung des $[Pt(pz)_2]_\infty$ und Aussagen über die Struktur werden solche Pyrazolatoplatin(II)-Komplexe untersucht, die in einer Konkurrenzreaktion zur Polymerisation entstehen.

Durch die gezielte Synthese von Pyrazol- und Pyrazolatokomplexen des zweiwertigen Platins und deren genauer Untersuchung können Aussagen über die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des Pyrazolations gemacht werden. Der genetische Zusammenhang zwischen diesen Komplexen und dem polymeren Platinpyrazolat $[Pt(pz)_2]_\infty$ stellt ein weiteres Kriterium zur Charakterisierung der unlöslichen Verbindung dar.

Der dem polymeren Pyrazolatoplatin analoge Komplex Bis-(μ_2-tetrazolato-)platin(II) wird ebenfalls dargestellt. Die polymeren Komplexe werden auf eindimensionale elektrische Leitfähigkeit untersucht. Zur Diskussion der Leitfähigkeit können die Pt-N-Abstände aus den Kristallstrukturen von bekannten Pyrazolatoplatin(II)-Komplexen herangezogen werden.

Ein erster Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Darstellung und der Kristallstrukturanalyse von verschiedenen Pyrazol- bzw. Pyrazolat-Komplexen des zweiwertigen Platins. In einem weiteren Kapitel werden die Zusammenhänge dieser Verbindungen mit dem $[Pt(pz)_2]_\infty$ aufgezeigt.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1. Tetrapyrazolplatin(II)-dichloridmonohydrat

2.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Der Tetrapyrazolkomplex des zweiwertigen Platins wurde erstmals von van KRALINGEN et al. als weißes Kristallpulver beschrieben (16). Danach läßt sich die Verbindung, die aus cis-$PtCl_2(DMSO)_2$ und einem Überschuß an Pyrazol in wässriger Lösung entsteht, mit Aceton aus der Mutterlösung ausfällen. Es gelang nun diesen Komplex in acetonischer Lösung aus cis-$PtCl_2 \cdot 2PhCN$ und einem Überschuß an Pyrazol darzustellen. Gegenüber der oben angeführten Darstellungsmethode besitzt diese den Vorteil, daß der Komplex nach einiger Zeit bereits bei Raumtemperatur aus der Mutterlösung ausfällt. Führt man die Reaktion bei +8 °C durch, so erhält man nach ca. 14 Tagen gelbe Einkristalle.

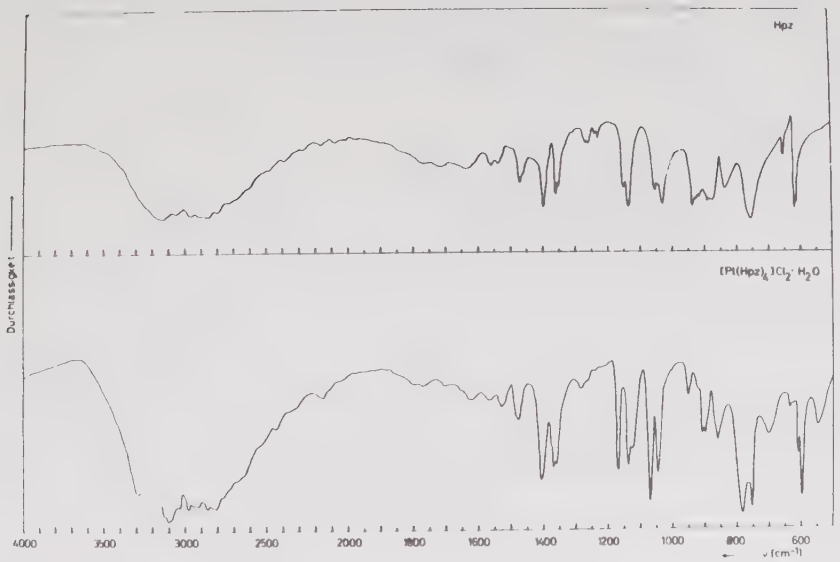
Eine weitere Darstellungsmethode ist die Festkörperreaktion eines Gemischs aus $PtCl_2$ und einem Überschuß an Pyrazol im offenen System bei 100 °C. Durch diese Reaktion kann jedoch nur ein farbloses mikrokristallines Pulver von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ erhalten werden.

Mit dem Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorid kann man im wässrigen Medium die dem ersten Reiset'schen Chlorid $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ analogen Fällungsreaktionen durchführen (14). So erhält man durch Einwirken von Ag^+ den AgCl-Niederschlag. Die Einwirkung von $[PtCl_4]^-$ auf den Komplex liefert das rosarote $[Pt(Hpz)_4][PtCl_4]$, eine dem roten $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ analoge unlösliche Verbindung (17). In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich. Aus der DTA/DTG-Messung des $[Pt(Hpz)_4]Cl_2$ (vgl. Kap. 2.5.1.2.) geht hervor, daß die Verbindung bis 161 °C stabil ist und sich anschließend unter Bildung von $[Pt(pz)_2]_n$ (n=3,∞) zersetzt.

2.1.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Im Schwingungsspektrum des Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorids findet man zwischen 4000 und 500 cm^{-1} (vgl. Abb. 1) die Absorptionsfrequenzen des Liganden. Die im IR-Spektrum bei 3100 cm^{-1} auftretenden Banden werden den (C-H)-Valenzschwingungen zugeordnet. Daß es sich hierbei tatsächlich um diese Schwingungen handelt, zeigt der Vergleich der IR-Spektren von Pyrazol und Kaliumpyrazolat. Die (N-H)-Valenzschwingung wird im $[Pt(Hpz)_4]$-Komplex gegenüber dem freien Pyrazol nach höheren Wellenzahlen verschoben. Man kann die bei 3290 cm^{-1} auftretende breite Bande dieser Schwingung zuordnen.

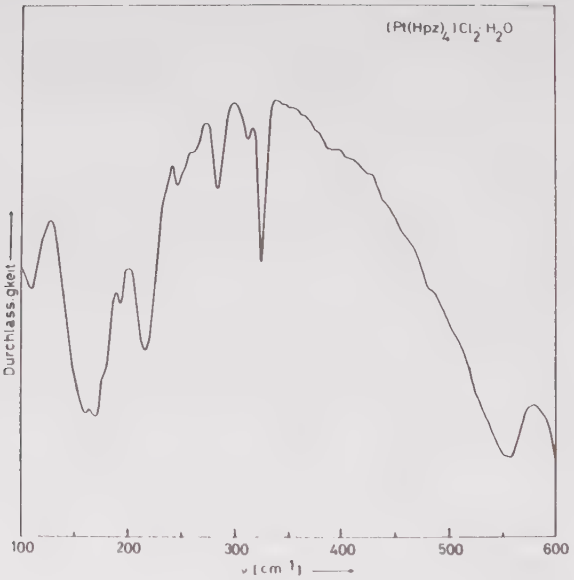
Abb. 1: Das IR-Spektrum von Pyrazol und Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorid im Bereich von 4000 - 500 cm^{-1}



Aufgrund des ionischen Charakters der Verbindung sollten im langwelligen Bereich des IR-Spektrums (vgl. Abb. 2) nur

(Pt-N)-Schwingungen auftreten. Unter Berücksichtigung der Lokalsymmetrie D_{4h} für die PtN_4-Einheit am Platin können eine Valenz- in E_u und zwei Deformationsschwingungen in E_u und A_{2u} auftreten. Tatsächlich findet man bei 324 cm^{-1}, 283 cm^{-1} und 216 cm^{-1} drei starke Banden. Es erscheinen allerdings bei 312 cm^{-1}, 246 cm^{-1} und 193 cm^{-1} zusätzliche intensitätsschwache Absorptionsbanden. Die gegenüber dem $[Pt(NH_3)_4]$-Komplex zusätzlich beobachteten Banden deuten auf eine Symmetrieerniedrigung nach D_{2h} hin. Diese Symmetrieerniedrigung kann durch die gegenseitige Verdrehung der an das Platin koordinierten Pyrazolringe erklärt werden.

Abb. 2: Das FIR-Spektrum des Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorids im Bereich von 600 - 100 cm^{-1}



Bei der Symmetrieerniedrigung von D_{4h} nach D_{2h} spalten die entarteten Schwingungen E_u in die Schwingungen der Rassen B_{2u} und B_{3u} auf; die Schwingung der Rasse A_{2u} wird zu B_{1u}. Schwingungsanalytische Überlegungen für D_{2h}-Symmetrie im fünfatomigen Modell

Tab. 1: Die Absorptionsfrequenzen und ihre Zuordnung von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$, $[Pt(iz)_2(Hiz)_2]_2$ im Bereich von 600 - 100 cm^{-1}

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	$[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	$[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$	$[Pt(iz)_2(Hiz)_2]_2$	D_{4h}	D_{2h}	Art
510 cm^{-1}	324 cm^{-1}	335 cm^{-1}	335 cm^{-1}	E_u	B_{2u}	ν(Pt-N)
	312 cm^{-1}	312 cm^{-1}	307 cm^{-1}		B_{3u}	ν(Pt-N)
297 cm^{-1}	283 cm^{-1}	294 cm^{-1}	298 cm^{-1}	E_u	B_{3u}	δ(Pt-N) in plane
	246 cm^{-1}	285 cm^{-1}	282 cm^{-1}		B_{1u}	δ(Pt-N) in plane
235 cm^{-1}	216 cm^{-1}	243 cm^{-1}	266 cm^{-1}	A_{2u}	B_{1u}	δ(Pt-N) out of plane
	193 cm^{-1}	234 cm^{-1}	254 cm^{-1}		B_{2u}	δ(Pt-N) out of plane
126 cm^{-1}	169 cm^{-1}	191 cm^{-1}	138 cm^{-1}			Gitterschwingung

zeigen, daß neben den angeführten Schwingungen eine zusätzliche Schwingung der Rasse B_{1u} IR-aktiv wird. Die bei 324 cm^{-1} (B_{2u}) und 312 cm^{-1} (B_{3u}) auftretenden Absorptionsbanden können den asymmetrischen (Pt-N)-Valenzschwingungen zugeordnet werden. In Tab. 1 finden sich neben den Schwingungen des $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ die gefundenen Absorptionsfrequenzen des $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$, $[Pt(iz)_2(Hiz)_2]_2$ und ihre Zuordnung (18 - 20).

2.1.3. Strukturbestimmung von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$

2.1.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe

Die gelben Einkristalle des Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorids sind luftstabil. Einer dieser Einkristalle mit den ungefähren Abmessungen 0,15·0,15·0,5 mm^3 wurde auf einen Glasfaden aufgeklebt und röntgenographisch untersucht.

Zur Bestimmung der Elementarzelle und der Raumgruppe wurden BUERGER-Präzessionsaufnahmen um [100] und [010] mit MoKα-Strahlung angefertigt. Diese Aufnahmen ergaben ein monoklines Kristallsystem mit der Laue-Symmetrie 2/m und dem Bravais-Typ P.

Die beobachteten systematischen Auslöschungen

$$h0l: \; h + l = 2n + 1$$
$$0k0: \; k = 2n + 1$$

führten zur Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14) (21). Diese Vermutung konnte bei der Strukturbestimmung jedoch nicht bestätigt werden (vgl. Kap. 2.1.3.2.). Eine langzeitbelichtete BUERGER-Aufnahme zeigte dann die Verletzung der Auslöschungsbedingung 0k0, k = 2n. Die Auslöschungsbedingung h0l, h + l = 2n konnte erneut beobachtet werden. Somit resultiert die Raumgruppe P2/n (No. 13) (21).

Aus der Intensitätsabfolge auf den Filmaufnahmen konnten bereits Hinweise auf die Besetzung einer speziellen Lage mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ durch das Pt-Atom erhalten werden.

Die aus den BUERGER-Präzessionsaufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden später anhand von 25 Reflexen, die mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers genau vermessen wurden, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. In Tab. 2 sind die Kristalldaten zusammengefaßt.

Tab. 2: Die Kristalldaten von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$

Gitterkonstanten:	a = 1433,8(1)	pm
	b = 1017,6(2)	pm
	c = 1449,1(9)	pm
	β = 118,1(3)	°
Zellvolumen:	V = 1866,8 $\cdot 10^6$	pm^3
	Z = 4	

Nach der Methode von KEMPSTER und LIPSON zur Abschätzung der Zahl der Atome in der Elementarzelle erwartet man etwa 100 Atome in der Elementarzelle und damit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (22).

2.1.3.2. Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Reflexintensitäten des Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorids wurden mit monochromatischer MoKα-Strahlung (Graphitmonochromator) auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS gemessen. Nach Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur und Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters resultierten 2695 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 1745 Reflexe eine Intensität größer als 3 σ(I) zeigten.

Bei der Interpretation der PATTERSON-Synthese waren die ersten drei Maxima mit den Koordinaten 1/2 0 1/2, 1/2 1/2 0, und 0 1/2 1/2 in ihrer Peakhöhe deutlich von den übrigen Peaks abgesetzt. Diese hohen Peaks der PATTERSON-Synthese konnten mit der Raumgruppe $P2_1/n$ nicht erklärt werden.

Der Übergang von der Raumgruppe $P2_1/n$ nach P2/n bedeutet eine Symmetrieerhöhung. In der Raumgruppe P2/n sind die speziellen Positionen 0 0 0 und 1/2 0 1/2, sowie 1/2 1/2 0 und 0 1/2 1/2 einander symmetrieäquivalent. Das Platin konnte auf den Positionen 0 0 0 und 1/2 1/2 0 bis zu einem R-Wert*) von 28,5 % verfeinert werden. Somit liegen in der Struktur zwei symmetrieunabhängige Komplexe $[Pt(Hpz)_4]^{2+}$ vor. Auffallend war bereits nach dieser Verfeinerung der für Platin sehr hohe isotrope Temperaturfaktor von $6{,}16 \cdot 10^4$ pm².

In einer anschließend durchgeführten Differenz-Fourier-Synthese konnten die Chlorid-Ionen lokalisiert werden. Sie wurden ebenfalls nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Die mehrmalige Rechnung einer Differenz-Fourier-Synthese mit anschließender Verfeinerung erbrachte die Lokalisierung der Pyrazolringe und ihre Koordination zum Platin. Auf den speziellen Positionen 1/4 y 3/4 und 1/4 y 1/4 konnte ein Sauerstoffatom lokalisiert und verfeinert werden. Durch die 26 lokalisierten Atome sank der R-Wert auf 13,4 %. Die anisotrope Verfeinerung lieferte einen R-Wert von 7 %.

Die zu unterscheidenden C- und N-Atome in den Pyrazolringen erforderte für jeden Ring zwei zusätzliche Verfeinerungen. Die in Frage kommenden Atome eines Ringes wurden isotrop verfeinert, die restlichen Atome anisotrop. Nachdem die Koordinaten der C - und N-Atome vertauscht waren, wurde die Rechnung wiederholt. Der Vergleich der R-Werte und der isotropen Temperaturfaktoren führte zur Unterscheidung und Lokalisierung der C - und N-Atome in den Pyrazolringen. Als Folge der richtigen Zuordnung der Atome in den Ringen sank der R-Wert auf 6,7 %.

---

*) Der Wert ist definiert als $R = \frac{\Sigma ||F_o| - |F_c||}{\Sigma |F_o|} \cdot 100$

Die Wasserstoffatome am Sauerstoff konnten lokalisiert werden, diejenigen der Pyrazolringe wurden berechnet. Eine letzte anisotrope Verfeinerung unter Einbeziehung der H-Atome in die Strukturfaktorberechnung und des Extinktionskoeffizienten erbrachte einen Gütefaktor von 6,6 %.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tab. 3 - 6 zusammengefaßt. Diese enthalten die Atomkoordinaten des $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, deren Temperaturfaktoren und die Abstände und Winkel in der Struktur. Für die Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren sei auf Kap. 3.6. verwiesen. Der Berechnung liegen die Parameter aus den Tab. 3 - 5 zugrunde.

Tab. 3: Ortskoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Atome in $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B(10^4 pm^2)
Pt1	0,000	0,000	0,000	1,75(2)
Pt2	0,500	0,500	0,000	6,52(4)
Cl1	0,3614(4)	0,1736(6)	0,9513(4)	3,8(1)
Cl2	0,1395(7)	0,324(1)	0,0470(9)	10,6(3)
O1	0,250	0,328(3)	-0,250	10(1)
O2	-0,250	-0,1664(4)	-0,250	13,2(9)
N11	0,018(1)	0,024(1)	-0,1297(9)	1,5(3)
N12	-0,039(1)	-0,047(2)	-0,218(1)	4,1(5)
N21	0,121(1)	-0,132(1)	0,061(1)	1,9(3)
N22	0,222(2)	-0,113(2)	0,110(1)	4,6(6)
N111	0,519(2)	0,498(3)	-0,120(2)	7,0(6)
N112	0,460(2)	0,453(3)	-0,219(2)	8,7(7)
N211	0,389(2)	0,633(3)	-0,048(2)	6,8(7)
N212	0,401(1)	0,768(2)	-0,047(1)	3,1(4)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B(10^4 pm^2)
C13	-0,004(1)	-0,021(3)	-0,286(1)	3,5(5)
C14	0,075(2)	0,061(2)	-0,243(1)	4,2(5)
C15	0,086(1)	0,082(2)	-0,142(1)	2,8(4)
C23	0,275(2)	-0,234(3)	0,136(2)	4,1(6)
C24	0,191(3)	-0,326(3)	0,108(2)	8(1)
C25	0,107(2)	-0,256(2)	0,062(1)	3,9(6)
C113	0,504(3)	0,492(4)	-0,286(2)	13(2)
C114	0,585(2)	0,575(4)	-0,203(4)	18(2)
C115	0,598(1)	0,595(4)	-0,124(4)	16(2)
C213	0,308(1)	0,826(2)	-0,089(2)	4,0(5)
C214	0,234(2)	0,740(3)	-0,125(3)	9(1)
C215	0,284(3)	0,616(4)	-0,091(3)	9(1)

Tab. 4: Anisotrope Temperaturparameter der Pt-, Cl-, O-, N- und C-Atome von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz:

$$\exp\{-2\pi^2[(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]\}$$

(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt1	0,0207(3)	0,0285(5)	0,0132(3)	0,0017(7)	0,0047(2)	-0,0038(6)
Pt2	0,0651(6)	0,0501(8)	0,148(1)	-0,006(1)	0,0635(5)	0,008(1)
C11	0,049(2)	0,058(3)	0,032(2)	-0,015(3)	0,015(2)	-0,006(3)
C12	0,067(5)	0,080(6)	0,163(8)	0,001(6)	-0,022(6)	0,006(7)
O1	0,10(2)	0,04(1)	0,10(2)	0,0	-0,07(2)	0,0
O2	0,35(2)	0,09(2)	0,22(1)	0,0	0,266(8)	0,0

Tab. 4 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N11	0,031(6)	0,003(8)	0,018(5)	-0,007(6)	0,008(4)	-0,002(5)
N12	0,04(1)	0,05(1)	0,032(9)	-0,013(9)	-0,011(8)	-0,007(8)
N21	0,020(6)	0,024(9)	0,024(6)	-0,002(7)	0,006(4)	-0,007(6)
N22	0,05(1)	0,07(1)	0,039(9)	-0,00(1)	0,005(8)	-0,00(1)
N111	0,06(1)	0,08(1)	0,12(1)	-0,00(1)	0,040(2)	-0,04(2)
N112	0,13(1)	0,09(2)	0,19(1)	0,01(1)	0,137(7)	0,01(1)
N211	0,06(1)	0,12(2)	0,09(1)	0,01(1)	0,045(8)	0,01(1)
N212	0,026(7)	0,027(9)	0,067(9)	0,014(7)	0,023(6)	0,013(8)
C13	0,043(9)	0,07(2)	0,010(6)	0,00(1)	0,007(5)	-0,010(9)
C14	0,07(1)	0,07(1)	0,037(8)	-0,01(1)	0,038(6)	0,00(1)
C15	0,049(9)	0,05(1)	0,012(6)	-0,02(1)	0,021(5)	-0,003(8)
C23	0,03(1)	0,06(2)	0,05(1)	0,01(1)	0,007(8)	0,01(1)
C24	0,17(3)	0,08(2)	0,03(1)	0,03(2)	0,01(2)	0,01(1)
C25	0,07(1)	0,03(1)	0,042(9)	-0,03(1)	0,027(7)	-0,008(9)
C113	0(8)	0	0	0	0	0
C114	0,04(2)	0,05(2)	0,55(6)	-0,02(2)	0,09(2)	0,02(3)
C115	0,08(2)	0,07(2)	0,33(4)	-0,01(2)	-0,00(3)	-0,06(3)
C213	0,030(7)	0,04(1)	0,10(1)	0,001(9)	0,044(6)	0,01(1)
C214	0,10(1)	0,09(2)	0,15(2)	0,07(1)	0,08(1)	0,03(2)
C215	0,14(2)	0,07(3)	0,20(2)	-0,02(2)	0,13(1)	-0,02(2)

Tab. 5: Abstände im $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ [pm]. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 3 zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle

Pt1	- N11	202,6(6)	Pt2	- N111	188.6(11)
Pt1	- N21	203,5(6)	Pt2	- N211	195,1(12)
N11	- N12	135,3(9)	N111	- N112	136,2(15)
N11	- C15	122,5(10)	N111	- C115	152(4)
N12	- C13	133,4(12)	N112	- C113	144(2)
C13	- C14	130,9(14)	C113	- C114	148(3)
C14	- C15	141,2(11)	C114	- C115	108(4)
N21	- N22	129,6(10)	N211	- N212	138,3(14)
N21	- C25	127,0(12)	N211	- C215	135(2)
N22	- C23	139,7(13)	N212	- C213	131,9(11)
C23	- C24	143(2)	C213	- C214	128(2)
C24	- C25	129(2)	C214	- C215	141(2)

Tab. 6: Bindungswinkel im $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ [°]. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 3 zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle

N11-Pt1-N21	91,8(2)	N111-Pt1-N211	97,1(5)
N12-N11-C15	106,8(7)	N112-N111-C115	107(1)
N11-N12-C13	109,0(8)	N111-N112-C113	111(2)
N12-C13-C14	108,3(7)	N112-C113-C114	91(2)
C13-C14-C15	104,1(8)	C113-C114-C115	131(4)
N11-C15-C14	111,7(8)	N111-C115-C114	99(3)

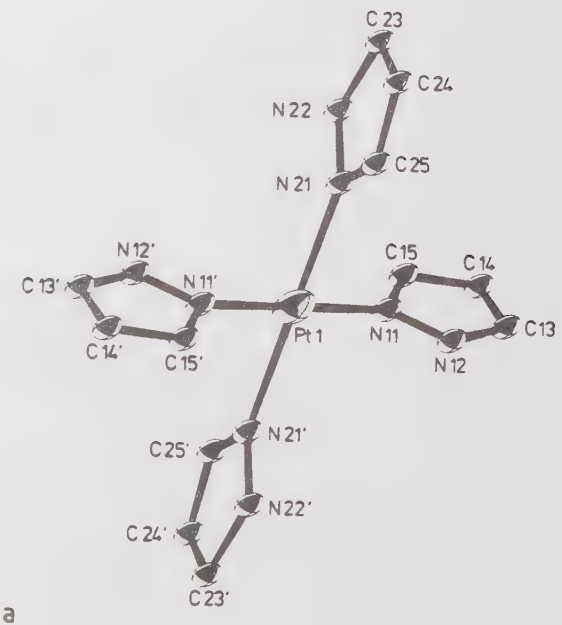
Tab. 6 (Fortsetzung)

N22-N21-C25	106,5(8)	N212-N211-C215	104(1)
N21-N22-C23	110,1(8)	N211-N212-C213	110,1(9)
N22-C23-C24	103(1)	N212-C213-C214	110(1)
C23-C24-C25	104(1)	C213-C214-C215	107(1)
N21-C25-C24	116(1)	N211-C215-C214	109(2)

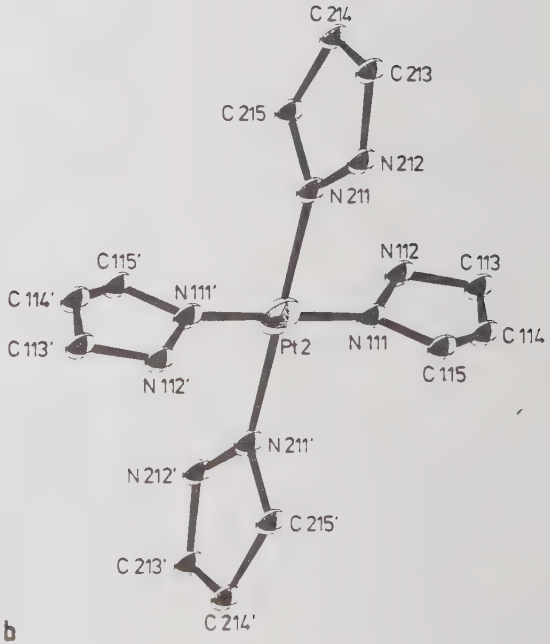
2.1.3.3. Diskussion der Struktur von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$

Die beiden in der Elementarzelle auftretenden symmetrieunabhängigen Ionen $[Pt(Hpz)_4]^{2+}$ sind in Abbildung 3 dargestellt. Sie besetzen spezielle Lagen mit der Punktsymmetrie C_i. Man findet die für das Platin erwartete quadratisch planare Umgebung. Die an das Platin koordinierten Pyrazolringe sind um 89° am Pt1 bzw. 93° am Pt2 gegeneinander verdreht. Die Lokalsymmetrie der PtN_4-Einheit D_{4h} erfährt durch den Einfluß der räumlichen Orientierung der Ringe eine Symmetrieerniedrigung nach D_{2h} (vgl. Kap. 2.1.2.).

Die beiden Moleküle unterscheiden sich in ihren Abständen und Winkeln sehr stark voneinander (vgl. Tab. 5 und 6). Der in [1/2 1/2 0] liegende Komplex II zeigt sehr hohe Temperaturfaktoren. Trotz der hohen Temperaturfaktoren an diesem Molekül konnte die Struktur auf einen R-Wert von 6,6 % verfeinert werden. Diese hohen Temperaturfaktoren werden auf eine Fehlordnung im Kristall zurückgeführt. Diese Annahme wird durch die hohe Elektronendichte von $10,76/10^6$ pm^3, welche einen Abstand von 62 pm zum Pt2 besitzt, untermauert. Einen weiteren Beweis für die Fehlordnung liefern die in diesem Molekül-Kation gefundenen Abstände und Winkel. So findet man z. B. einen (Pt-N)-Abstand



a



b

Abb. 3: a) Die Struktur des $[Pt(Hpz)_4]^{2+}$ auf der Lage 2a in 0 0 0
b) Die Struktur des $[Pt(Hpz)_4]^{2+}$ auf der Lage 2b in 1/2 1/2 0
Um eine bessere Übersicht der beiden Moleküle zu erhalten, wurden die Temperaturfaktoren der Ligandenatome idealisiert.

von 188,6 pm. Dieser Abstand ist um 15 pm kürzer, als der im Molekül I gefundene. Der Winkel N111-Pt2-N211 liegt bei 97,1°, er weicht damit sehr stark vom erwarteten 90°-Winkel ab. In einem der beiden Pyrazolringe (Ring um N111) stellt man besonders große Abweichungen gegenüber dem freien Pyrazol fest (23). In diesem Ring findet man Winkel zwischen 91° und 131°, ebenso Abstände zwischen 108 pm und 152 pm. Der Diskussion sollen daher nur die Abstände und Winkel im Komplex I zugrunde gelegt werden.

Das im Ursprung liegende Pt-Atom Pt1 zeigt eine nahezu ideale quadratisch planare Koordination. Die an das Pt1 koordinierten Pyrazolringe sind um 89° gegeneinander verdreht. Der Winkel zwischen den beiden benachbarten N-Atomen und dem Platin beträgt 91,8°. Mit 202,6 pm und 203,5 pm unterscheidet sich der (Pt-N)-Bindungsabstand nicht von den Abständen anderer Stickstoff-Komplexe des zweiwertigen Platins. Er liegt im Bereich der kovalenten Einfachbindung (24 -28). So liegt der (Pt-N)-Abstand im $(Cl)(C_2H_4)Pt(\mu\text{-}pz)(\mu\text{-}Cl)Pt(C_2H_4)(Cl)$ bei 204 pm (24). Die Pyrazolringe des im Ursprung liegenden Moleküls zeigen keine signifikanten Unterschiede in ihren Bindungsabständen und -winkeln gegenüber dem freien Pyrazol (23).

In der analogen Nickelverbindung $[Ni(Hpz)_4Cl_2]$ liegen diskrete Oktaeder vor (29). Der (Ni-Cl)-Abstand liegt bei 250,7 pm. Eine (Pt-Cl)-Wechselwirkung ist im $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ auszuschließen, da die Chloridionen zum Platin einen Abstand von wenigstens 375 pm aufweisen. Auch die auf der zweizähligen Achse liegenden Sauerstoffatome sind im Gitter völlig isoliert, denn der kürzeste Abstand zum Platin beträgt 407 pm.

In ihrer Packung bilden die Pt-Atome der Kationen eine allseits flächenzentrierte Anordnung. Die Projektion der $[Pt(Hpz)_4]^{2+}$-Ionen auf die Ebene (010) der Elementarzelle zeigt Abb. 4. Die Gitterstruktur des $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ unterscheidet sich von der des analogen $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (30). Beim Tetramminkomplex handelt es sich um eine Schichtstruktur (vgl. Abb. 5). Die Anordnung in der Ebene $(x\frac{1}{2}z)$ ist analog zur Anordnung in der

Abb. 4: Die Projektion der $[Pt(Hpz)_4]^{2+}$-Ionen auf die Ebene (010) der Elementarzelle. Die stärker hervorgehobenen Molekülkationen liegen in der Höhe y = 1/2

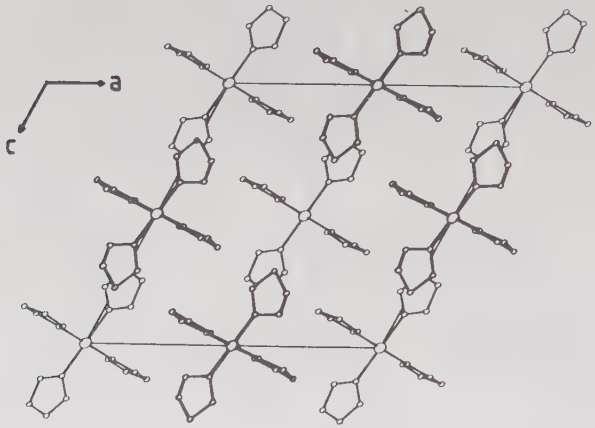
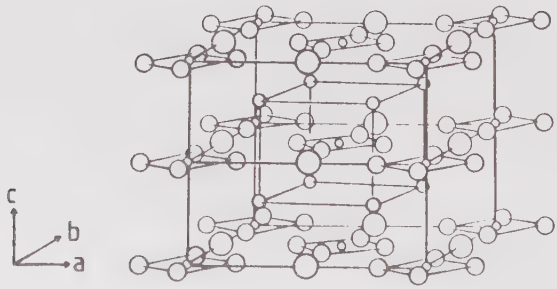


Abb. 5: Die Gitterstruktur des $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$



Ebene (xOz). Die Pt-Atome sitzen in der Ebene ($x\frac{1}{2}z$) auf den Kantenmitten und im Zentrum der Elementarzelle. Im Tetrapyrazolkomplex liegen die Pt-Atome auf den Flächenmitten.

2.2. Dimeres Dipyrazol-dipyrazolato-platin(II)

2.2.1. Darstellung und Eigenschaften

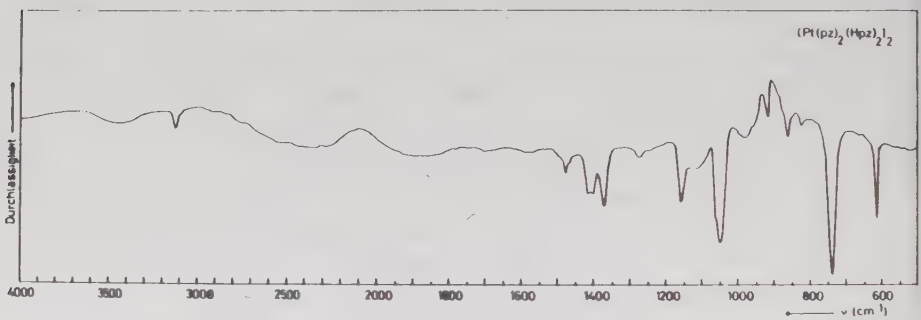
Behandelt man eine wässrige Lösung des Tetrapyrazolplatin(II)-Komplexes mit K(pz), so erhält man den farblosen Komplex $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$. Die Bildung des Dipyrazolplatin(II)-dipyrazolats ist auf die basische Wirkung des Pyrazolations zurückzuführen und nicht auf dessen Nucleophilie. Eine Bestätigung dieser Annahme liefert die Reaktion von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ mit KOH. Bei dieser Umsetzung entsteht ebenfalls $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$. $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ ist eine sehr stabile Verbindung; sie zersetzt sich erst bei 191 °C unter Abspaltung von Pyrazol und Bildung von $[Pt(pz)_2]_\infty$ (vgl. DTA/DTG-Messung in Kap. 2.5.1.3.).

Die dargestellte Verbindung ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Kocht man die Verbindung in einer wässrigen KOH-Lösung, die einige ml Aceton enthält, so erhält man bereits nach kurzer Zeit eine klare Lösung. Wenn man diese Lösung langsam abkühlen läßt, so entstehen farblose Kristalle, die zur Durchführung einer Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

2.2.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der analytischen Zusammensetzung erwartet man im IR-Spektrum in Analogie zum Tetrapyrazolplatin(II)-Komplex bei 3290 cm^{-1} die (N-H)-Valenzschwingung. Im IR-Spektrum (vgl. Abb. 6) tritt diese Schwingung jedoch nicht auf. Bei 3125 cm^{-1} wird zwar eine Bande beobachtet, diese ist jedoch einer (C-H)-Valenzschwingung zuzuordnen. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich von 2800 - 1800 cm^{-1} zwei sehr breite Absorptionsbanden. Diese können den (N-H)-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Verschiebung der (N-H)-Schwingungen

Abb. 6: Das IR-Spektrum des dimeren Dipyrazol-dipyrazolato-platin(II) im Bereich von 4000 - 500 cm^{-1}

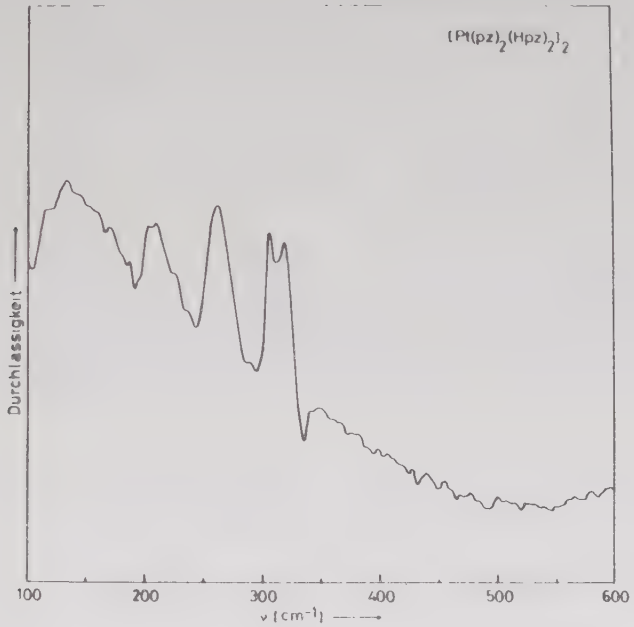


zu dieser niedrigen Frequenz kann auf eine starke Wasserstoff-Brückenbindung in der Verbindung zurückgeführt werden. Diese Vermutung wird durch die an der entsprechenden Verbindung $Pt(iz)_2(Hiz)_2$ (iz = Imidazolat) gemachten Beobachtungen bestärkt (19).

Der langwellige Bereich des IR-Spektrums ist in Abb. 7 dargestellt. Die in diesem Bereich des Spektrums liegenden Metall-Ligand-Schwingungen können aufgrund gruppentheoretischer Betrachtungen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgt analog der in $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, denn neben den für D_{4h}-Lokalsymmetrie erwarteten drei Schwingungen treten drei Schwingungen geringer Intensität auf. In Tab. 1 (Kap. 2.1.2.) sind die (Pt-N)-Schwingungen des $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ zugeordnet. Das IR-Spektrum der analogen Imidazolverbindung wurde bislang nicht interpretiert. Eine Zuordnung der Banden kann deshalb entsprechend erfolgen (vgl. Tab. 1).

Aus den Intensitäten der im FIR-Spektrum auftretenden Absorptionsbanden kann auf eine stärkere Symmetrieerniedrigung gegenüber dem $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ geschlossen werden. Durch die Ausbildung eines dimeren Komplexes ist die Verdrehung der an das Platin koordinierten Ringe stärker als im Tetrapyrazolplatin-Komplex.

Abb. 7: Das FIR-Spektrum des dimeren Dipyrazol-dipyrazolato-platin(II) im Bereich von 600 - 100 cm^{-1}



2.2.3. Strukturbestimmung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$

2.2.3.1. Kristalldaten und Raumgruppe

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein nadelförmiger Einkristall mit den ungefähren Abmessungen 0,4·0,1·0,05 mm^3 auf einen Glasfaden längs der Nadelrichtung aufgeklebt. Die Elementarzelle und die Raumgruppe wurde durch BUERGER-Präzessionsaufnahmen bestimmt. Die Präzessionsaufnahmen wurden mit MoKα-

Strahlung um [010] und [100] angefertigt. Diese Aufnahmen ergaben ein monoklines Kristallsystem der Laue-Symmetrie 2/m. Durch die integrale Auslöschungsbedingung

$$h + k = 2n$$

erhält man den Bravais-Typ C. Die systematischen Auslöschungen

$$h0l: \; l = 2n + 1, \; (h = 2n + 1)$$

$$0k0: \; k = 2n + 1$$

waren erfüllt und führten zu den möglichen Raumgruppen C2/c (No. 15) bzw. Cc (No. 9)(21).

Aus den BUERGER-Präzessionsaufnahmen konnten die Gitterkonstanten grob ermittelt werden. Später wurden diese anhand von 25 Reflexen, die mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers genau vermessen wurden, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die erhaltenen Kristalldaten sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 7: Die Kristalldaten von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$

Gitterkonstanten:	a	= 2165,4(7) pm
	b	= 972,0(1) pm
	c	= 1648,4(3) pm
	β	= 123,0(9)°
Zellvolumen:	V	= $2901,4 \cdot 10^6$ pm^3
	Z	= 4

Die Anwendung der Methode von KEMPSTER und LIPSON zur Abschätzung der Zahl der Atome in der Elementarzelle ergibt ca. 8 Formeleinheiten von $Pt(pz)_2(Hpz)_2$ (22). Dies wird als erster Hinweis gewertet, daß die Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C 2/c kristallisiert.

2.2.3.2. Strukturbestimmung und Verfeinerung

Auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS wurden die Reflexintensitäten von 4232 symmetrieunabhängigen Reflexen mit MoKα-Strahlung registriert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur wurden die Reflexe über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters gemittelt. Es verblieben 2297 Reflexe mit einer Intensität größer als $3\sigma(I)$.

Die Bestimmung der Kristallstruktur von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ gelang mit Hilfe einer PATTERSON-Synthese. Durch Auswertung der HARKER-Symmetrien unter Zugrundelegung der höchsten Peaks konnte die Lage des Pt-Atoms ermittelt werden. Die anschließende Verfeinerung führte bereits auf einen R-Wert von 13,4 %.

In einer danach durchgeführten Differenz-Fourier-Synthese konnte die quadratisch planare Umgebung des Platins gefunden werden. Die Verfeinerung des Platins und der vier N-Atome ließ den R-Wert auf 11,5 % sinken. Eine weitere Differenz-Fourier-Synthese zeigte die Pyrazol- bzw. Pyrazolatringe. Die nachfolgende Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren ergab nun einen R-Wert von 4,2 %.

Zur Unterscheidung der C- und N-Atome, die sich in Nachbarschaft zu dem an das Platin koordinierte N-Atom befinden, wurden diese isotrop, die restlichen Atome anisotrop verfeinert. Die Wiederholung der Rechnung erfolgte, nachdem die Koordinaten der isotrop verfeinerten Atome vertauscht worden waren. So konnten für jeden der Ringe aufgrund der isotropen Temperaturfaktoren und des R-Wertes die C- und N-Atome identifiziert werden. Als Folge davon sank der R-Wert nach der Verfeinerung sämtlicher Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren auf 3,9 %.

In der folgenden Differenz-Fourier-Synthese wurden nicht alle Wasserstoff-Atome gefunden. Ihre Lage wurde deshalb berechnet. Das für die Interpretation der H-Brücken-Bindung wichtige Proton H12 konnte in der Differenz-Fourier-Synthese sicher lokalisiert werden und wurde verfeinert. Unter Einbeziehung der berechneten

H-Atome in die Strukturfaktorbrerechnung und Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten konnte der R-Wert schließlich auf 3,8 % gesenkt werden.

In den Tabellen 8 - 11 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung aufgelistet. Neben den Atomkoordinaten und den isotropen Temperaturfaktoren sind die Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Die berechneten Strukturfaktoren (F_c), denen die Parameter aus den Tabellen 8 - 11 zugrunde liegen, sind den beobachteten (F_o) in einer gesonderten Tabelle gegenübergestellt (vgl. hierzu Kap. 3.6.).

Tab. 8: Ortskoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Atome in $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B(10^4 pm^2)
Pt1	0,48897(2)	0,39076(5)	0,34357(3)	2,315(6)
N11	0,5775(4)	0,508(1)	0,4245(6)	2,9(2)
N12	0,6425(4)	0,490(1)	0,4313(6)	3,2(2)
N21	0,4267(4)	0,561(1)	0,2943(5)	2,6(2)
N22	0,4452(4)	0,678(1)	0,2686(6)	3,3(2)
N31	0,5485(4)	0,219(1)	0,3997(6)	2,8(2)
N32	0,5401(4)	0,104(1)	0,3504(6)	3,3(2)
N41	0,3982(4)	0,275(1)	0,2684(6)	2,9(2)
N42	0,3432(4)	0,298(1)	0,1734(6)	3,1(2)
C13	0,6913(6)	0,585(1)	0,4925(8)	3,8(3)
C14	0,6585(7)	0,662(1)	0,5280(9)	3,9(3)
C15	0,5892(6)	0,615(1)	0,4854(7)	3,5(3)
C23	0,3941(6)	0,771(1)	0,2469(8)	3,9(3)
C24	0,3415(6)	0,719(1)	0,2603(7)	3,4(3)
C25	0,3635(5)	0,584(1)	0,2905(7)	3,2(2)
C33	0,5828(7)	0,005(1)	0,4129(8)	4,3(3)
C34	0,6185(8)	0,058(2)	0,5049(8)	4,6(3)
C35	0,5966(6)	0,193(1)	0,4948(8)	3,6(3)

Tab. 8 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B(10^4 pm^2)
C43	0,2923(5)	0,202(1)	0,1479(8)	3,5(3)
C44	0,3142(5)	0,112(2)	0,2224(8)	4,0(3)
C45	0,3790(5)	0,160(1)	0,2951(7)	3,3(2)
H12	0,646(4)	0,40(1)	0,374(6)	1(2)
H22*)	0,4888	0,6906	0,2670	5,0
H32*)	0,5095	0,0958	0,2807	5,0

*) berechnete Atomlagen

Tab. 9: Anisotrope Temperaturparameter der Pt-, N- und C-Atome von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz:

$$\exp\{2\pi^2[(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*)]\}$$

(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt1	0,0299(1)	0,0281(1)	0,0300(1)	-0,0005(2)	0,01658(7)	-0,0002(2)
N11	0,036(3)	0,036(5)	0,033(3)	-0,007(4)	0,016(2)	-0,006(4)
N12	0,042(3)	0,036(5)	0,050(4)	-0,003(4)	0,029(2)	-0,006(4)
N21	0,036(3)	0,039(5)	0,030(3)	-0,001(3)	0,021(2)	-0,000(3)
N22	0,044(3)	0,046(6)	0,052(3)	0,007(4)	0,035(2)	0,004(4)
N31	0,033(3)	0,034(5)	0,033(3)	-0,001(3)	0,015(2)	-0,006(3)
N32	0,049(3)	0,032(4)	0,046(3)	-0,004(4)	0,025(2)	-0,002(4)
N41	(0,029(3)	0,037(5)	0,044(3)	0,002(3)	0,020(2)	0,001 (4)
N42	0,031(3)	0,042(5)	0,042(4)	0,002(4)	0,019(2)	0,004(4)

Tab. 9 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C13	0,035(4)	0,050(8)	0,051(5)	-0,014(5)	0,019(3)	-0,003(5)
C14	0,055(5)	0,035(6)	0,052(5)	-0,013(5)	0,025(4)	-0,015(5)
C15	0,055(5)	0,032(5)	0,034(4)	-0,002(6)	0,017(3)	-0,004(5)
C23	0,060(5)	0,044(7)	0,047(5)	0,016(5)	0,031(3)	0,007(5)
C24	0,054(4)	0,039(6)	0,039(4)	0,012(5)	0,028(3)	0,003(4)
C25	0,046(3)	0,044(7)	0,045(3)	0,005(4)	0,034(2)	0,005(4)
C33	0,076(5)	0,043(7)	0,057(5)	0,018(5)	0,044(3)	0,008(5)
C34	0,077(7)	0,051(7)	0,042(5)	0,017(6)	0,028(4)	0,021(5)
C35	0,052(5)	0,046(7)	0,035(4)	-0,005(5)	0,021(3)	0,001(5)
C43	0,029(4)	0,043(7)	0,054(5)	-0,002(4)	0,018(3)	0,005(5)
C44	0,048(4)	0,047(6)	0,066(5)	-0,003(6)	0,037(3)	0,003(6)
C45	0,041(4)	0,037(6)	0,056(4)	0,007(4)	0,032(3)	0,012(4)

Tab. 10: Abstände im $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ [pm]. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 8 zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle

a) Nichtbindende Abstände

Pt1 - Pt1'	337,0(0)
N12 - N42'	265,9(5)
N12'- N42	265,9(5)
N22 - N22'	276,1(7)
N32 - N32'	277,2(7)

Tab. 10 (Fortsetzung)

b) Bindende Abstände

Pt1 - N11	199,3(3)	Pt1 - N31	200,0(4)
Pt1 - N21	200,2(4)	Pt1 - N41	200,3(4)
N11 - N12	136,6(5)	N31 - N32	133,6(5)
N11 - C15	136,7(6)	N31 - C35	134,9(6)
N12 - C13	134,6(6)	N32 - C33	134,3(6)
C13 - C14	136,8(7)	C33 - C34	136,8(8)
C14 - C15	134,1(7)	C34 - C35	138,0(7)
N21 - N22	134,8(5)	N41 - N42	137,5(5)
N21 - C25	135,5(5)	N41 - C45	134,7(6)
N22 - C23	132,0(6)	N42 - C43	132,9(6)
C23 - C24	137,1(7)	C43 - C44	136,4(7)
C24 - C25	139,0(6)	C44 - C45	133,4(7)

Tab. 11: Bindungswinkel im $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ [°]. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 8 zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle

N11-Pt1-N21	89,3(2)	N11-Pt1-N31	91,5(2)
N11-Pt1-N41	176,3(2)	N21-Pt1-N31	175,6(2)
N21-Pt1-N41	89,9(2)	N31-Pt1-N41	89,1(2)
N12-N11-C15	105,6(4)	N32-N31-C35	108,1(4)
N11-N12-C13	108,4(4)	N31-N32-C33	108,9(4)
N12-C13-C14	109,0(4)	N32-C33-C34	108,6(5)
C13-C14-C15	106,4(4)	C33-C34-C35	105,7(5)
N11-C15-C14	110,5(5)	N31-C35-C34	108,4(5)

Tab. 11 (Fortsetzung)

N22-N21-C25	108,1(4)	N42-N41-C45	106,2(4)
N21-N22-C23	108,5(4)	N41-N42-C43	106,9(4)
N22-C23-C24	110,3(5)	N42-C43-C44	110,5(4)
C23-C24-C25	104,8(4)	C43-C44-C45	105,4(5)
N21-C25-C24	108,3(4)	N41-C45-C44	110,8(5)

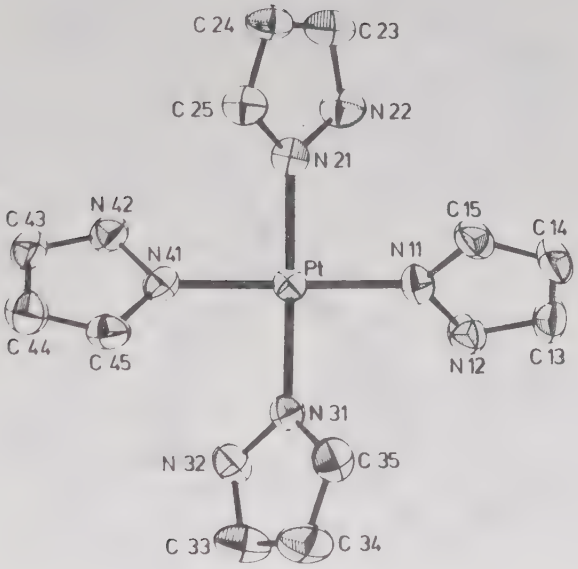
2.2.3.3. Diskussion der Struktur von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$

Das Platin-Atom ist von den Heterocyclen quadratisch planar umgeben. Abb. 8 zeigt die quadratisch planare Koordination am Platin. In Analogie zum Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorid sind die Ringe ebenfalls gegeneinander verdreht, und zwar um die in Tab. 12 angegebenen Winkel. Die (Pt-N)-Abstände (vgl. Tab. 10) liegen im Bereich von 200 pm und entsprechen dem Abstand

Tab. 12: Die gegenseitige Verdrehung der an Pt1 koordinierten Ringe in [°]. Ring 1 ist der Heterocyclus um N11, Ring 2 der um N21, etc.

Ring No.	Ring No.	Diedrischer Winkel
1	2	58,6
1	3	69,0
1	4	91,6
2	3	91,2
2	4	62,3
3	4	53,1

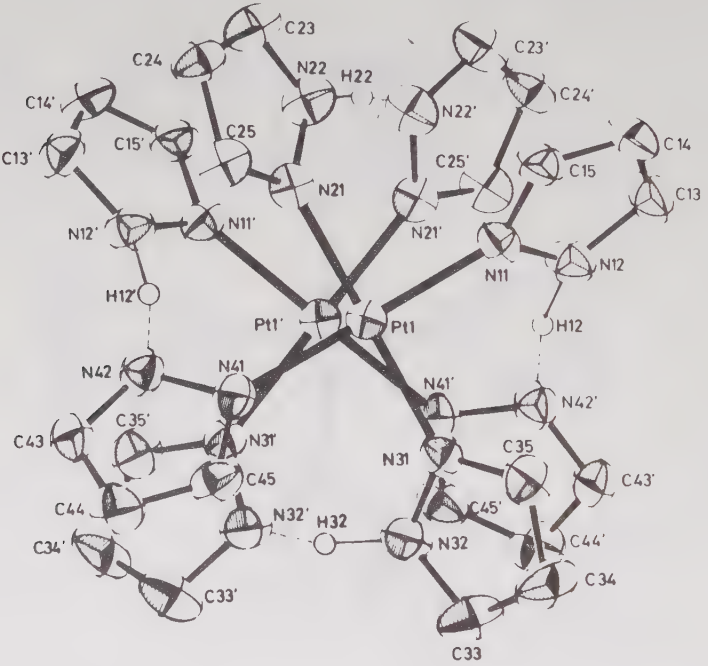
Abb. 8: Die Darstellung der quadratisch planaren Einheit von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$



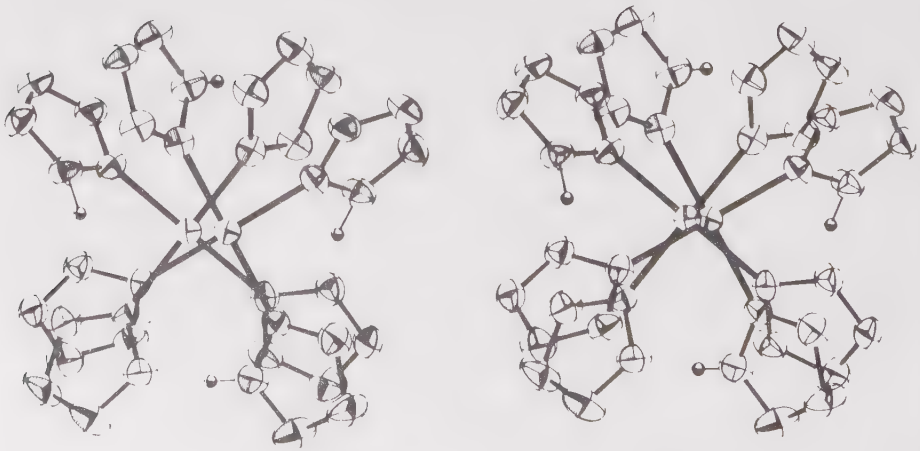
einer normalen Einfachbindung. Sie sind mit den in anderen Strukturanalysen gefundenen (Pt-N)-Abständen vergleichbar (24 - 28, 31 - 32, Kap. 2.1.3.3., Kap. 2.3.2.3.). Die Bindungsabstände und -winkel (vgl. Tab. 10 und Tab. 11) zeigen gegenüber dem freien Pyrazol keine signifikanten Unterschiede (23). Eine Unterscheidung der Pyrazol- und Pyrazolatringe im Molekül ist nicht möglich.

Die Moleküle liegen paarweise vor, wobei die Einzelmoleküle über eine zweizählige Achse verknüpft sind. In Abb. 9 ist ein solches Molekülpaar dargestellt. Der (Pt-Pt)-Abstand im Molekül beträgt 337 pm, der zum nächsten Molekülpaar 535,2 pm. Der (Pt-Pt)-Abstand von 337 pm ist etwa ebenso groß, wie der in den Tetra-

Abb. 9: Die Darstellung der Molekülstruktur von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$
a) Schematische Darstellung



b) Stereoskopische Darstellung



cyanoplatinatkomplexen $M[Pt(CN)_4]$ (M = Mg, Ca, Ba) (33). Er ist so groß, daß eine (Pt-Pt)-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Tatsächlich bewirkt die Abstoßung zwischen den Pt-Atomen, daß diese 6,9 pm außerhalb der Ebene der koordinierenden N-Atome liegen. Die Paarbildung muß daher von den Liganden herrühren. Da es sich bei den Liganden um Pyrazol- und Pyrazolatringe handelt, wird die Ausbildung einer (N-H••N)-Wasserstoffbrückenbindung ermöglicht. Die zwischen den beiden Paaren (N22-N22') und (N32-N32') liegenden Protonen konnten in der Differenz-Fourier-Synthese nicht lokalisiert werden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß hier die analogen Bindungsverhältnisse wie in der Wasserstoffbrückenbindung (N12-H12-N42) vorliegen, deren Atom H12 experimentell gefunden wurde.

Die interatomaren Abstände der N-Atome, die an der Brückenbindung beteiligt sind (vgl. Tab. 10a), haben mit 266 - 277 pm ungewöhnlich kleine Werte. Mit 265,9 pm ist der Abstand (N12-N42) wesentlich kleiner als der Abstand von 310 pm, der aus der Summe der van-der-Waals-Radien der N-Atome resultiert. Er ist ebenfalls bedeutend kleiner als der mit etwa 307 pm in der Regel beobachtete (N-H••N)-Abstand in H-Brücken (34).

Der (N-H)-Bindungsabstand im freien Pyrazol beträgt 102 pm (23). Das Proton H12 besitzt zum Atom N12 einen Abstand von 128,6 pm und zum Atom N42 138,1 pm. Der eingeschlossene Winkel am Proton H12 beträgt 170,9°. Die (N-H)-Bindungsabstände sind bei Berücksichtigung der Fehlergrenze nahezu gleich groß und gegenüber dem freien Pyrazol wesentlich verlängert. Aus diesen Daten kann man folgern, daß es sich um eine weitgehend symmetrische und ungewöhnlich starke (N-H-N)-Wasserstoffbrückenbindung handelt.

Die in der Strukturanalyse gefundenen Ergebnisse finden die Bestätigung im IR-Spektrum (vgl. Abb. 6). Wenn es sich im hier vorliegenden Komplex um definierte Pyrazol- bzw. Pyrazolatliganden handeln sollte, so würde man im IR-Spektrum eine zusätzliche Aufspaltung der Ligandenbanden erwarten. Der Vergleich des Spektrums mit dem des Tetrapyrazolplatin(II)-Komplex (vgl.

Abb. 1) zeigt jedoch das Gegenteil. Neben den breiten Banden, die der H-Brücken-Bindung zugeordnet werden müssen, findet man deutlich weniger und schärfere Absorptionsbanden. Dies bedeutet eine Erhöhung der Lokalsymmetrie im Liganden, welche auf die Ausbildung der symmetrischen Wasserstoff-Brücken-Bindung zurückgeführt werden kann.

Normalerweise fungiert das Pyrazolation, das zwei nucleophile Zentren besitzt, als Brückenligand zwischen zwei Metallatomen (8). In dem hier dargestellten Komplex erfolgt die Stabilisierung durch die Ausbildung der sehr starken Wasserstoff-Brücken-Bindung. Diese ist zum einen auf die quadratisch planare Koordination am Platin zurückzuführen. Desweiteren liegt sie in der Analogie der Liganden begründet. Durch die Ausbildung der H-Brücke wird die negative Ladung sehr stark delokalisiert, wodurch der dimere Komplex stabilisiert wird.

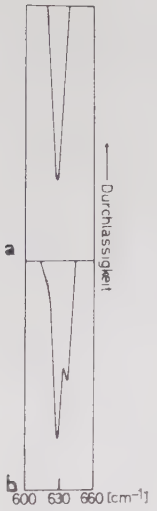
2.3. Tris-(bis-μ_2-pyrazolato-)platin(II)

2.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Die thermogravimetrische Untersuchung des dimeren Komplexes $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ zeigt bei 191 °C ein erstes Zersetzungsmaximum, bei dem Pyrazol abgespalten wird (vgl. Kap. 2.5.1.3.). Um dieses erste Zersetzungsprodukt zu untersuchen, wurde das dimere Dipyrazol-dipyrazolatoplatin(II) mehrere Tage in Mesitylen bei 183 °C getempert. Neben einem weißen mikrokristallinen Pulver konnten farblose Kristalle erhalten werden.

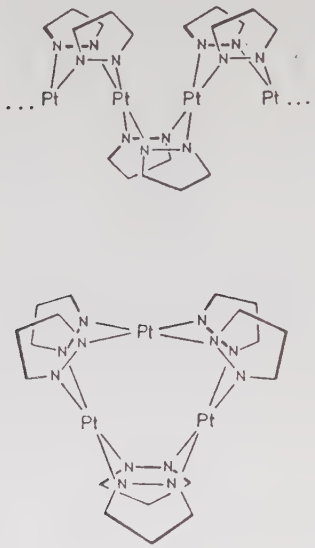
Das IR-Spektrum des dargestellten Produkts stimmt nahezu mit dem des $[Pt(pz)_2]_\infty$ (vgl. Kap. 2.4.2.) überein. Neben der Ring-Deformationsschwingung bei 628 cm^{-1} tritt bei 637 cm^{-1} eine zusätzliche Schwingung auf (vgl. Abb. 10). Das Auftreten dieser Bande liefert einen Hinweis, daß es sich beim dargestellten Produkt um ein Substanzgemisch handelt. Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß neben dem polymeren $[Pt(pz)_2]_\infty$ trimeres $[Pt(pz)_2]_3$ gebildet wurde. Unter dieser Voraussetzung kann die bei 628 cm^{-1} auftretende Schwingung der Ringdeformationsschwingung des $[Pt(pz)_2]_\infty$, die Bande bei 637 cm^{-1} der des $[Pt(pz)_2]_3$ zugeordnet werden. Die Annahme eines Gemisches wird zudem durch die Indizierung einer Zählrohraufnahme des Produkts mit den Gitterkonstanten der farblosen Kristalle (vgl. Kap. 3.5.) bestätigt. Fünf Reflexe, darunter die zwei intensivsten, können nicht indiziert werden und müssen daher einer weiteren Verbindung zugehören.

Abb. 10: Die Ringdeformationsschwingung von $[Pt(pz)_2]_\infty$ (a) und einem Substanzgemisch aus $[Pt(pz)_2]_\infty$ und $[Pt(pz)_2]_3$ (b)



Die farblosen Kristalle des trimeren Bis-(μ_2-pyrazolato)platin(II)-Komplexes entstehen in einer Konkurrenzreaktion zur Polymerisation. Auf die Möglichkeit einer solchen Reaktion haben bereits A. B. BLAKE et al. im Fall des Tris(bis-μ_2-pyrazolato-)nickel(II) hingewiesen (35). Die mögliche Anordnung im polymeren und im trimeren Komplex ist in Abb. 11 dargestellt. Im Fall des polymeren Komplexes sind die Pyrazolatringe aus sterischen Gründen in "anti"-Stellung an das Metall koordiniert. Die "syn"-Konformation der Liganden kann nur im trimeren Komplex erfolgen.

Abb. 11: Die konformationsisomere Anordnung der Komplexe $[Pt(pz)_2]_\infty$ und $[Pt(pz)_2]_3$



2.3.2. Strukturbestimmung von $[Pt(pz)_2]_3$

2.3.2.1. Kristalldaten und Raumgruppe

Zur Durchführung der Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall von $[Pt(pz)_2]_3$ mit den ungefähren Abmessungen 0,15·0,15·0,35 mm³ auf einen Glasfaden aufgeklebt. Die Bestimmung der Elementarzelle und der Raumgruppe erfolgte an einer BUERGER-Präzessionskamera mit MoKα-Strahlung. Dazu wurden Präzessionsaufnahmen um [001] und [010] angefertigt. Aus diesen Aufnahmen konnte auf ein tetra-

gonales Kristallsystem mit der Laue-Symmetrie 4/m und dem Bravais-Typ I geschlossen werden, da die allgemeine Auslöschungsbedingung

$$h + k + l = 2n$$

erfüllt ist.

Die zonale und seriale Auslöschung ist nur vorhanden mit:

hk0: h, (k) = 2n

00l: l = 4n

führt auf die Raumgruppe $I4_1/a$ (No. 88) (21).

Die aus den BUERGER-Aufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden anhand von 25 Reflexen, die mit Hilfe des automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometers CAD-4 genau vermessen wurden, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Daraus ergaben sich die in Tab. 13 zusammengefaßten Kristalldaten.

Tab. 13: Die Kristalldaten von $[Pt(pz)_2]_3$

Gitterkonstanten:	a	= 1694,9(6) pm
	c	= 3127,5(1) pm
Zellvolumen:	V	= 8984,7·10^6 pm^3
	Z	= 16

Nach der Methode von KEMPSTER und LIPSON erwartet man ca. 500 Atome in der Elementarzelle (22). Dies entspricht 16 Formeleinheiten $[Pt(pz)_2]_3$.

2.3.2.2. Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Reflexintensitätvon6426 Reflexen wurden auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD-4 der Fa. ENRAF-NONIUS mit CuK_α-Strahlung vermessen. Bei 4668 Reflexen war die Intensität größer als $3\sigma(I)$. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur konnten anhand des ungemittelten Datensatzes von 6284 Reflexen die Lage von zwei Pt-Atomen mit Hilfe der direkten Methoden gefunden werden. Bevor diese Pt-Atome jedoch verfeinert wurden, wurde über sämtliche symmetrieabhängige Reflexe gemittelt. Nach der Mittelung blieben 4468 Reflexe übrig; 3290 Reflexe davon zeigten eine Intensität größer 3σ. Mit diesen Reflexen wurden die beiden Pt-Lagen aus den direkten Methoden verfeinert. Der R-Wert sank dabei auf 44,1 %.

Die Lage des dritten Pt-Atoms konnte in einer sich anschließenden Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden. Die Verfeinerung ergab nun einen R-Wert von 14,0 %. Aus einer weiteren Differenz-Fourier-Synthese konnten die Lagen der N-Atome entnommen werden. Die Verfeinerung der gefundenen Atome brachte einen R-Wert von 11,5 %. Mit zwei weiteren Differenz-Fourier-Synthesen wurden die Heterocyclen vervollständigt. Nachdem alle Atome isotrop verfeinert waren, konvergierte der R-Wert bei 8,2 %. Eine sich anschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab dann einen Gütefaktor von 5,3 %.

Die Protonen konnten in der Differenz-Fourier-Synthese nicht gefunden werden. Sie wurden daher berechnet. Ihre Berücksichtigung bei der Strukturfaktorrechnung und die Einbeziehung des Extinktionskoeffizienten in die letzte Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte schließlich auf den endgültigen R-Wert von 4,6 %.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tab. 14 - 17 zusammengefaßt. In Tab. 14 sind neben den Atomkoordinaten die isotropen Temperaturfaktoren angegeben. Tab. 15 enthält die anisotropen Temperaturfaktoren der Pt-, N- und C-Atome des

$[Pt(pz)_2]_3$. In den Tabellen 16 + 17 findet man die Bindungsabstände und -winkel. Den berechneten Strukturfaktoren (F_c) (vgl. Kap. 3.6.) liegen die Parameter aus den Tab. 14 - 17 zugrunde.

Tab. 14: Ortskoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Atome in $[Pt(pz)_2]_3$ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B(10^4 pm^2)
Pt1	0,72915(4)	0,00214(4)	0,22803(2)	2,86(1)
Pt2	0,73640(4)	0,02574(4)	0,32523(2)	3,00(1)
Pt3	0,87934(4)	-0,03620(4)	0,27730(3)	3,20(1)
N11	0,6896(8)	0,1072(8)	0,2483(5)	3,5(3)
N12	0,6939(9)	0,1174(8)	0,2925(5)	3,7(3)
N21	0,6395(8)	-0,0467(8)	0,2619(5)	3,4(3)
N22	0,6437(8)	-0,0375(8)	0,3049(5)	3,3(3)
N31	0,7867(8)	-0,0716(7)	0,3508(5)	3,3(3)
N32	0,8504(8)	-0,0984(8)	0,3293(5)	3,4(3)
N41	0,8375(9)	0,0808(9)	0,3394(5)	4,2(3)
N42	0,9010(8)	0,0563(9)	0,3165(6)	4,3(3)
N51	0,8946(9)	0,0316(8)	0,2253(6)	4,0(3)
N52	0,8286(9)	0,0488(8)	0,2024(5)	3,6(3)
N61	0,8395(8)	-0,1231(8)	0,2388(5)	3,5(3)
N62	0,7748(8)	-0,1037(8)	0,2149(5)	3,6(3)
C13	0,667(1)	0,191(1)	0,3005(7)	4,5(5)
C14	0,646(1)	0,227(1)	0,2632(8)	5,1(5)
C15	0,661(1)	0,175(1)	0,2313(8)	5,0(5)
C23	0,585(1)	-0,080(1)	0,3232(7)	4,3(4)
C24	0,543(1)	-0,118(1)	0,2917(8)	4,4(5)
C25	0,579(1)	-0,096(1)	0,2534(7)	3,9(4)
C33	0,870(1)	-0,168(1)	0,3481(7)	4,0(4)
C34	0,821(1)	-0,185(1)	0,3809(7)	4,5(4)
C35	0,768(1)	-0,122(1)	0,3815(7)	3,9(4)

Tab. 14 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	B(10^4 pm^2)
C43	0,960(1)	0,103(1)	0,3269(9)	6,1(5)
C44	0,935(2)	0,159(1)	0,356(1)	8,4(7)
C45	0,856(1)	0,144(1)	0,3625(8)	6,1(5)
C53	0,849(1)	0,098(1)	0,1711(6)	4,4(4)
C54	0,928(1)	0,111(1)	0,1722(8)	5,6(5)
C55	0,956(1)	0,069(1)	0,2064(7)	4,4(4)
C63	0,752(1)	-0,167(1)	0,1921(7)	4,1(4)
C64	0,804(1)	-0,229(1)	0,2011(7)	4,7(5)
C65	0,857(1)	-0,1986(9)	0,2313(7)	4,4(4)

Tab. 15: Anisotrope Temperaturparameter der Pt-, N- und C-Atome von $[Pt(pz)_2]_3$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz:

$$\exp\{2\pi^2[(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*)]\}$$

(Standardabweichungen in Klammern)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt1	0,0380(3)	0,0334(3)	0,0374(4)	0,0033(3)	-0,0063(3)	-0,0079(3)
Pt2	0,0450(4)	0,0327(3)	0,0365(4)	-0,0009(3)	-0,0037(4)	-0,0074(3)
Pt3	0,0305(3)	0,0361(3)	0,0550(5)	-0,0023(3)	-0,0035(4)	0,0059(4)
N11	0,048(8)	0,041(7)	0,044(9)	0,005(7)	-0,007(7)	-0,011(7)
N12	0,052(8)	0,035(7)	0,05(1)	0,012(7)	-0,002(8)	-0,010(7)
N21	0,032(6)	0,041(7)	0,06(1)	-0,004(7)	-0,009(7)	-0,001(7)
N22	0,048(8)	0,040(7)	0,037(9)	0,006(7)	-0,003(7)	-0,005(7)
N31	0,053(8)	0,032(6)	0,042(9)	-0,012(7)	-0,015(7)	-0,000(7)

Tab. 15 (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N32	0,043(7)	0,038(7)	0,049(9)	0,004(7)	-0,014(7)	-0,001(7)
N41	0,057(8)	0,050(8)	0,05(1)	-0,012(7)	-0,023(8)	-0,010(8)
N42	0,047(8)	0,047(8)	0,07(1)	-0,015(7)	-0,024(8)	-0,002(8)
N51	0,055(8)	0,037(7)	0,06(1)	0,000(7)	0,015(8)	0,008(8)
N52	0,052(8)	0,036(7)	0,05(1)	0,011(7)	0,004(7)	-0,004(7)
N61	0,042(7)	0,040(7)	0,05(1)	0,006(7)	0,004(7)	-0,005(7)
N62	0,049(8)	0,039(7)	0,05(1)	0,002(7)	-0,001(8)	-0,010(7)
C13	0,07(1)	0,05(1)	0,05(1)	0,01(1)	0,00(1)	-0,007(9)
C14	0,07(1)	0,042(9)	0,08(2)	0,02(1)	-0,01(1)	-0,02(1)
C15	0,08(1)	0,04(1)	0,07(1)	0,01(1)	-0,02(1)	0,01(1)
C23	0,045(9)	0,048(9)	0,07(1)	-0,000(9)	0,01(1)	0,02(1)
C24	0,039(9)	0,041(9)	0,09(2)	-0,000(9)	0,00(1)	0,00(1)
C25	0,035(8)	0,047(9)	0,07(1)	0,004(8)	-0,021(9)	-0,012(9)
C33	0,05(1)	0,046(9)	0,05(1)	-0,008(9)	-0,016(9)	0,01(1)
C34	0,08(1)	0,05(1)	0,04(1)	0,00(1)	-0,02(1)	0,001(9)
C35	0,06(1)	0,037(8)	0,05(1)	-0,010(9)	-0,01(1)	-0,003(9)
C43	0,07(1)	0,07(1)	0,10(2)	-0,02(1)	-0,04(1)	0,00(1)
C44	0,14(2)	0,04(1)	0,13(2)	-0,05(1)	-0,06(2)	0,00(1)
C45	0,12(2)	0,05(1)	0,07(1)	-0,03(1)	-0,04(1)	-0,01(1)
C53	0,09(1)	0,038(9)	0,04(1)	0,00(1)	0,01(1)	0,007(9)
C54	0,08(1)	0,06(1)	0,07(1)	-0,01(1)	0,03(1)	-0,01(1)
C55	0,06(1)	0,043(9)	0,07(1)	-0,006(9)	0,02(1)	-0,01(1)
C63	0,07(1)	0,039(9)	0,05(1)	-0,00(1)	0,00(1)	-0,001(9)
C64	0,07(1)	0,05(1)	0,06(1)	-0,01(1)	0,01(1)	-0,01(1)
C65	0,06(1)	0,025(8)	0,08(1)	0,008(8)	0,03(1)	0,018(9)

Tab. 16: Abstände im $[Pt(pz)_2]_3$ [pm]. Standardabweichungen in Klammern

Pt1 - N11	200,6(5)	Pt2 - N12	199,6(5)
Pt1 - N21	202,7(5)	Pt2 - N22	200,4(5)
Pt1 - N52	202,6(5)	Pt2 - N31	202,2(5)
Pt1 - N62	199,7(5)	Pt2 - N41	200,0(5)
Pt3 - N32	199,9(5)	Pt3 - N51	200,7(5)
Pt3 - N42	202,4(5)	Pt3 - N61	201,9(5)
N11 - N12	139,3(7)	N21 - N22	135,5(7)
N11 - C15	135,7(8)	N21 - C25	135,5(5)
N12 - C13	135,6(8)	N22 - C23	135,5(8)
C13 - C14	136,1(10)	C23 - C24	137,5(10)
C14 - C15	135,4(10)	C24 - C25	139,2(10)
N31 - N32	135,0(7)	N41 - N42	135,8(7)
N31 - C35	132,9(8)	N41 - C45	133,5(8)
N32 - C33	136,1(8)	N42 - C43	132,4(8)
C33 - C34	135,0(10)	C43 - C44	137,2(13)
C34 - C35	138,7(9)	C44 - C45	137,7(13)
N51 - N52	136,1(7)	N61 - N62	136,8(7)
N51 - C55	135,6(8)	N61 - C65	133,7(7)
N52 - C53	132,9(8)	N62 - C63	134,5(8)
C53 - C54	136,8(10)	C63 - C64	140,3(9)
C54 - C55	137,1(11)	C64 - c65	141,3(10)

Tab. 17: Bindungswinkel im $[Pt(pz)_2]_3$ [°]. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tab. 14 zugrunde. Standardabweichungen in Klammern

N11-Pt1-N21	87,0(2)	N12-Pt2-N22	88,4(2)
N11-Pt1-N52	93,2(2)	N12-Pt2-N41	93,3(2)
N21-Pt1-N62	91,7(2)	N22-Pt2-N31	91,1(2)
N52-Pt1-N62	87,0(2)	N31-Pt2-N41	86,2(2)
N11-Pt1-N62	173,0(2)	N12-Pt2-N31	172,2(2)
N21-Pt1-N52	171,3(2)	N22-Pt2-N41	172,1(2)
N32-Pt3-N42	87,7(2)	N42-Pt3-N51	91,3(2)
N32-Pt3-N61	91,0(2)	N51-Pt3-N61	88,8(2)
N32-Pt3-N51	172,8(2)	N42-Pt3-N61	170,8(2)
N12-N11-C15	107,6(5)	N22-N21-C25	107,9(5)
N11-N12-C13	106,3(5)	N21-N22-C23	108,6(5)
N12-C13-C14	109,8(6)	N22-C23-C24	109,1(6)
C13-C14-C15	107,1(6)	C23-C24-C25	105,5(5)
N11-C15-C14	109,2(7)	N21-C25-C24	109,0(6)
N32-N31-C35	109,6(5)	N42-N41-C45	110,1(6)
N31-N32-C33	105,8(5)	N41-N42-C43	106,7(6)
N32-C33-C34	111,0(6)	N42-C43-C44	109,9(8)
C33-C34-C35	104,7(6)	C43-C44-C45	106,1(6)
N31-C35-C34	109,0(6)	N41-C45-C44	107,1(8)
N52-N51-C55	107,5(5)	N62-N61-C65	108,5(6)
N51-N52-C53	108,3(5)	N61-N62-C63	109,2(5)
N52-C53-C54	109,6(7)	N62-C63-C64	108,3(6)
C53-C54-C55	106,0(6)	C63-C64-C65	105,1(5)
N51-C55-C54	108,6(6)	N61-C65-C64	108,9(6)

2.3.2.3. Diskussion der Struktur von $[Pt(pz)_2]_3$

Die Struktur des $[Pt(pz)_2]_3$ baut sich aus Pt-Atomen und verbrückenden Pyrazolatliganden auf. Sie ist in Abb. 12 dargestellt. Entsprechend der Elektronenkonfiguration d^8 des Platin(II) erwartet man am Platin eine quadratisch-planare Anordnung. Diese wird durch die Koordination der N-Atome der Pyrazolatliganden an das Metallatom nahezu erreicht. Aufgrund der Abstoßung der Pt-Atome untereinander ragen sie jedoch etwa 14 pm aus der Ebene der koordinierenden N-Atome heraus. In Tab. 18 sind die Abweichungen der Atome von den berechneten Ausgleichsebenen angegeben.

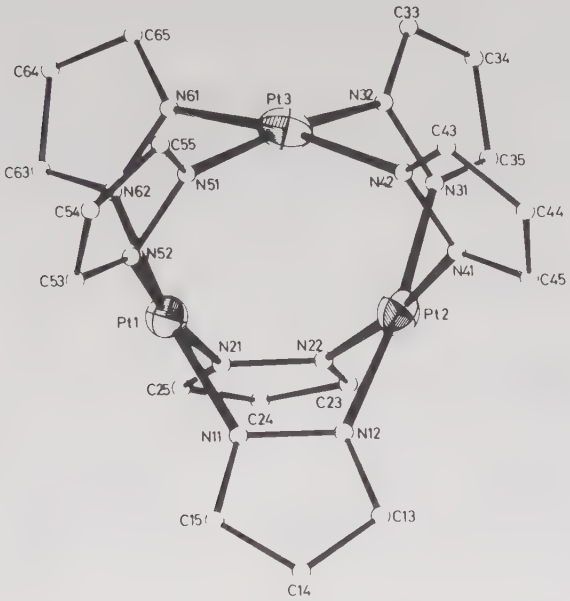
Tab. 18: Die Abstände der Pt-Atome von den berechneten Ausgleichsebenen

Ebene	Atom	Abstand
N11/N21/N52/N62	Pt1	13,7 pm
N12/N22/N31/N41	Pt2	13,5 pm
N32/N42/N51/N61	Pt3	14,3 pm

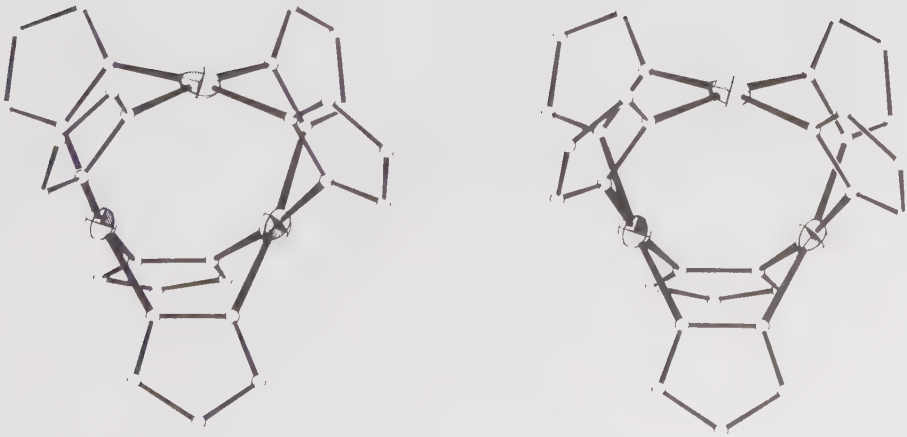
Die Pt-Atome liegen in einer Ebene und bilden ein gleichseitiges Dreieck. Die Pyrazolatbrücken sind dabei so angeordnet, daß die Pt-Atome die bevorzugte quadratisch planare Koordination erreichen. Sie liegen daher ober- und unterhalb der Ebene aus den drei Platin-Atomen. Die N-Atome bilden zusammen mit den zu überbrückenden Pt-Atomen eine wannenförmige Anordnung, wie sie auch im $[(CH_3)_2Au(pz)]_2$ gefunden wurde (36). Das Grundgerüst der Struktur besteht aus drei solchen Wannen.

Die Bindungswinkel an den Pt-Atomen entsprechen mit Werten zwischen 87° und 93° nahezu der Erwartung (vgl. Tab. 17). Die (Pt-N)-Abstände (vgl. Tab. 16) sind innerhalb der Standardabweichung gleich und liegen mit ca. 200 pm im Bereich für

Abb. 12: Darstellung der Struktur von $[Pt(pz)_2]_3$
a) Schematische Darstellung



b)Stereoskopische Darstellung



(Pt-N)-Einfachbindungen (24 -28, 31 - 32, Kap. 2.1.3.3., Kap. 2.2.3.3.). Gegenüber den (Pt-N)-Abständen im $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ und im $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ kann man keine signifikanten Unterschiede feststellen. In ihren Bindungsabständen und -winkeln unterscheiden sich die Pyrazolatringe nicht vom freien Pyrazol (23).

Die eingeschlossenen Winkel des Pt-Dreiecks liegen ziemlich genau bei 60°. Die Brückenliganden erzwingen im trimeren $[Pt(pz)_2]_3$ relativ kurze (Pt-Pt)-Abstände zwischen 303,4 pm und 306,7 pm (vgl. Tab. 19). Metall-Metall-Wechselwirkungen

Tab. 19: Die Abstände und Winkel der Pt-Atome im $[Pt(pz)_2]_3$ und der (Pt-Pt)-Abstand im Metall

Abstände		Winkel	
Pt1 - Pt2	306,7 pm	Pt2-Pt1-Pt3	59,55°
Pt1 - Pt3	304,3 pm	Pt1-Pt2-Pt3	59,84°
Pt2 -Pt3	303,4 pm	Pt1-Pt3-Pt3	60,61°
Pt(M) - Pt(M)	274,6 pm		

können jedoch ausgeschlossen werden, wie ein Vergleich mit dem Abstand im Metall von 274,6 pm zeigt (37).

Bei der vorliegenden Platin-Verbindung handelt es sich somit nicht um einen Pt_3-Cluster, denn in den bekannten trinuklearen Clustern $[Pt(P(cyclo\text{-}C_6H_{11})_3)_x(CO)_3]$ (x=3,4) in denen CO als Brückenligand fungiert, liegen die (Pt-Pt)-Abstände zwischen 265,6 pm und 271,4 pm (38, 39). Der Einfluß der Brückenliganden auf die (Pt-Pt)-Abstände in einem Triplatin-Cluster konnte an der Verbindung $[Pt_3(\mu\text{-}Ph)(\mu\text{-}PPh_2)(\mu\text{-}SO_2)(PPh_3)_3]$ gezeigt werden (40). Die Bindungslängen der Pt-Atome korrespondieren mit den Brückenliganden (μ-Ph) (d(Pt-Pt) = 269,58 pm), (μ-SO_2) (d(Pt-Pt) = 278,10 pm) und (μ-PPh_2) (d(Pt-Pt) = 281,55 pm). In

dem dimeren Komplex $[(cod)Pt(CF_3C{=}CCF_3)_2Pt(cod)]$ in dem keine Bindung auftritt, beträgt der Abstand zwischen den Pt-Atomen 312,9 pm (41).

Der Vergleich der hier angeführten (Pt-Pt)-Abstände in den triangularen Platin-Clustern mit den bei der Strukturanalyse des $[Pt(pz)_2]_3$ gefundenen zeigt, daß (Pt-Pt)-Wechselwirkungen auszuschließen sind. Jedoch sind die Metall-Metall-Abstände gegenüber dem vergleichbaren Pt_2-Komplex mit der Hexafluorobuten-2-Brücke etwas kürzer. Die kurzen Abstände werden im vorliegenden Fall durch die Brückenliganden erzwungen.

Die Kristallstruktur des $[Pt(pz)_2]_3$ ist die bislang einzige Verbindung eines triangularen Triplatin-Komplexes ohne signifikante Metall-Metall-Bindung. Der Strukturvorschlag von BLAKE et al., die auf die mögliche Existenz des Tris(bis-μ_2-pyrazolato-)nickel(II) hingewiesen haben, findet in der durchgeführten Kristallstrukturanalyse der analogen Pt-Verbindung seine Bestätigung (35). Die für die Nickel-Verbindung postulierte Struktur stimmt gut mit der Struktur des Tris(bis-μ_2-pyrazolato-)platin(II) überein.

2.4. Polymeres Bis-(μ_2-pyrazolato-)platin(II)

2.4.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Synthese des polymeren Pyrazolatoplatin(II) kann nicht nach der von TROFIMENKO vorgeschlagenen Ligandenaustausch-Reaktion mit $[Pt(NH_3)_3]^{2+}$ erfolgen, da Pt^{2+} eine sehr starke Tendenz zur Ausbildung von Amminkomplexen besitzt (8,15). Außerdem

kristallisiert $PtCl_2$ in einer Cluster-Struktur und ist daher schwerlöslich (42). Eine geeignete Ausgangsverbindung stellt das wasserlösliche Kaliumtetrachloroplatinat dar (43). Die Reaktion von $K_2[PtCl_4]$ und K(pz) im offenen System erfordert sehr lange Reaktionszeiten. Die Hydrothermalsynthese in einer Glasampulle ist daher besser geeignet. In quantitativer Ausbeute erhält man bei 150 °C jedoch nur amorphe Produkte einer wasserhaltigen Modifikation. Bei der thermischen Zersetzung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ in Mesitylen im geschlossenen System gelingt es, neben Einkristallen des $[Pt(pz)_2]_3$, die wasserfreie Modifikation des polymeren $[Pt(pz)_2]_\infty$ mikrokristallin zu erhalten.

Das mikrokristalline Platinpolypyrazolat ist farblos; im amorphen Produkt stellt man eine Farbvertiefung nach gelb - beige fest. Die analytischen und IR-spektroskopischen Ergebnisse zeigen, daß die unterschiedliche Farbe wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß das amorphe Produkt wasserhaltig ist.

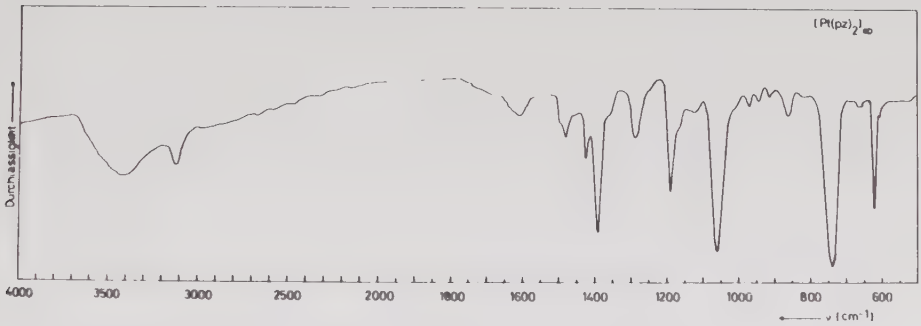
2.4.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das Schwingungsspektrum des polymeren Platinpyrazolats (vgl. Abb. 13) zeigt im Bereich von 4000 - 500 cm^{-1} gegenüber dem des freien Pyrazols (vgl. Abb. 1) wesentlich weniger Banden. Gegenüber der C_s-Symmetrie des freien Pyrazols besitzt das Pyrazolation die Symmetrie C_{2v}. Die für polymere Pyrazolatokomplexe charakteristische Ring-Deformationsschwingung liegt bei 628 cm^{-1}. Sie ist um 16 cm^{-1} nach höherer Frequenz gegenüber dem freien Pyrazol verschoben. Diese Verschiebung findet man auch bei $[Ni(pz)_2]_\infty$, $[Zn(pz)_2]_\infty$ und $[Cu(pz)_2]_\infty$ (9). Die starke (O-H)-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} ist auf den Einschluß von Wasser im amorphen Festkörper zurückzuführen.

Der Vergleich des IR-Spektrums von $[Pt(pz)_2]_\infty$ mit denen von

$[Mo(pz)_3]_\infty$, $[Fe(pz)_3]_\infty$, $[Ni(pz)_2]_\infty$, $[Zn(pz)_2]_\infty$, $[Cu(pz)_2]_\infty$, $[Ag(pz)]_\infty$ und $[Cu(pz)]_\infty$ zeigt im Bereich von 4000 - 500 cm^{-1} keine signifikanten Unterschiede (9, 44 - 46). In diesem Bereich des IR-Spektrums findet man lediglich die Absorptionsbanden des Liganden. Die relative Übereinstimmung der IR-Spektren beweist die Brückenfunktion des Pyrazolations.

Abb. 13: Das IR-Spektrum des polymeren Platinpyrazolats im Bereich von 4000 - 500 cm^{-1}

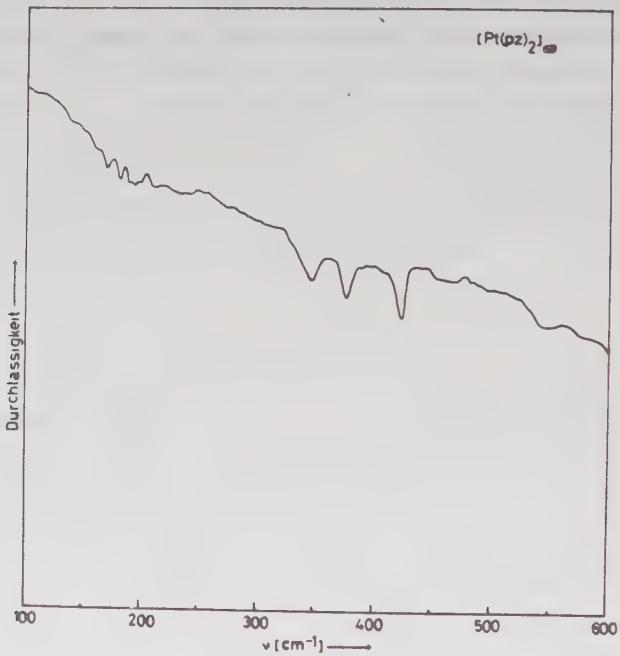


Am Pt-Atom selbst erwartet man quadratisch-planare Koordination. Den Beweis dafür findet man im langwelligen Bereich des IR-Spektrums (vgl. Abb. 14). Im Gegensatz zu den FIR-Spektren des $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ (vgl. Abb. 7) und $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (vgl. Abb. 2) findet man keine Bandenaufspaltung. Im Spektrum treten lediglich drei Banden auf. Dies zeigt, daß die Lokalsymmetrie D_{4h} am Platin voll erhalten bleibt. Die Zuordnung der Absorptionsbanden sind in Tab. 20 angegeben.

Tab. 20: Die Absorptionsfrequenzen und ihre Zuordnung im $[Pt(pz)_2]_\infty$

Frequenz	Symmetrie	Zuordnung
423 cm^{-1}	E_u	ν(Pt-N)
376 cm^{-1}	E_u	δ(Pt-N) in plane
346 cm^{-1}	A_{2u}	δ(Pt-N) out of plane

Abb. 14: Das FIR-Spektrum des polymeren Bis-(μ^2-pyrazolato-) platin(II) im Bereich von 600 - 100 cm^{-1}



2.4.3. Die Struktur des $[Pt(pz)_2]_\infty$

Die meisten Reflexe der Zählrohraufnahme des Produktgemisches von $[Pt(pz)_2]_\infty$ und $[Pt(pz)_2]_3$ (vgl. Kap. 3.5.) kann man mit den Gitterkonstanten des cyclischen trimeren Komplexes tetragonal indizieren. In Tab. 21 sind die nicht indizierbaren Reflexe aufgeführt. Die Lage dieser Reflexe steht mit den im polymeren Pyrazolatkomplex, der aus K(pz) und $K_2[PtCl_4]$ in reiner Form dargestellt wurde, auftretenden breiten Reflexbanden im Einklang.

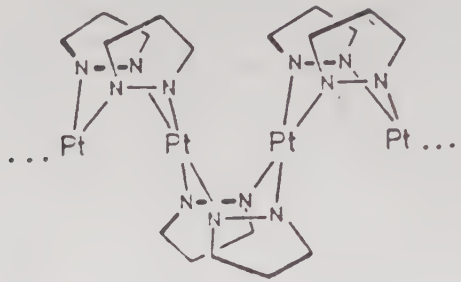
Tab. 21: Beugungswinkel, Intensität und Netzebenenabstand von Pulverdiagrammen, die dem polymeren Platinpyrazolat zuzuordnen sind

I	2ϑ[°]	ϑ[°]	d[pm]	
63	12,99	6,15	719,6	≙ 2*359,8
19	24,75	12,375	359,7	
100	12,70	6,35	697,0	≙ 2*348,5
10	25,60	12,80	348,0	

Der starke Intensitätsabfall wird auch im $[Mo(SPh)_3]_\infty$ beobachtet (47). Aufgrund der geringen Kristallinität findet man nur Reflexe, die durch die konstanten (Pt-Pt)-Abstände in der Polymerkette erzeugt werden, und zwar findet man zwei Paare von Reflexen, deren d-Werte im ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen (vgl. Tab. 21). Aus den d-Werten dieser Reflexe kann man Rückschlüsse auf die (Pt-Pt)-Abstände im polymeren Platinpyrazolat ziehen. Die Interpretation der in Tab. 21 angegebenen Reflexe ergibt (Pt-Pt)-Abstände von 348,5 pm und 359,7 pm. In der Kristallstruktur des einfach überbrückten Komplexes $[(C_2H_4)(Cl)Pt(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}pz)Pt(Cl)(C_2H_4)]$ findet man einen (Pt-Pt)-Abstand von 371,7 pm (24). GRÄSSLE beobachtet im zweifach überbrückten Dimethylgoldpyrazolat $[(CH_3)_2Au(\mu\text{-}pz)]_2$ (Au-Au)-Abstände von 363,05±0,32 pm (36). Die gemessenen Abstände im $[Pt(pz)_2]_\infty$ sind damit im Einklang.

In der Polymerenkette liegt vermutlich eine "anti"-Konformation vor (vgl. Abb. 15), da die "syn"-Anordnung nicht zur Ausbildung einer Kettenstruktur geeignet ist, sondern zu einer Ringstruktur führt, wie das Beispiel des trimeren $[Pt(pz)_2]_3$ beweist.

Abb. 15: Die vermutliche Struktur des $[Pt(pz)_2]_\infty$



2.4.4. Darstellung und Eigenschaften des polymeren Bis-(μ_2-tetrazolato-)platin(II)

Die Kristallstrukturanalysen der Platinpyrazolato-Komplexe zeigen einen (Pt-N)-Abstand von ca. 200 pm. Dieser Abstand entspricht dem einer σ-Bindung. Starke π-Rückbindungsanteile liegen daher im polymeren Platinpyrazolat nicht vor. Gegenüber dem Pyrazolation besitzt das Tetrazolation (tz^-) mehr freie Elektronenpaare, so daß eine Verstärkung der (Pt-N)-Bindung erwartet werden kann.

Die Darstellung des $[Pt(tz)_2]_\infty$ kann analog zur Synthese des Platinpyrazolato-Komplexes erfolgen. Die direkte Reaktion von $K_2[PtCl_4]$ und Li(tz) in wässriger Lösung verläuft bei Normaldruck und Raumtemperatur innerhalb von 24 h sehr glatt, so daß eine Hydrothermalsynthese nicht erforderlich ist. Tetrazol selbst besitzt einen pk_s-Wert von 4,79 (48). In wässriger Lösung liegt Tetrazol daher teilweise dissoziiert vor und kann somit auch direkt mit den Tetrachloroplatinat zum polymeren Tetrazolatoplatin umgesetzt werden.

Der gelbe unlösliche polymere Komplex zersetzt sich bereits bei geringem mechanischem Druck explosionsartig. Auch bei höheren Temperaturen setzt die Zersetzung zu elementarem Platin

explosionsartig ein. Diese gegenüber dem H(tz) und Li(tz) sehr viel stärkere Explosivität von $[Pt(tz)_2]_\infty$ kann wahrscheinlich auf starke Spannungen in der Polymerkette zurückgeführt werden, außerdem verstärkt die kovalente Bindung an Übergangsmetallen erfahrungsgemäß den explosiven Charakter des Tetrazolations.

Wegen der analogen Struktur von $(pz)^-$ und $(tz)^-$ kann angenommen werden, daß auch die Strukturen von $[Pt(pz)_2]_\infty$ und $[Pt(tz)_2]_\infty$ analog sind.

2.5. Das Pyrazol-, pyrazolato-Platin(II)-System

2.5.1. Thermoanalytische Untersuchungen

Die thermische Analyse bietet die Möglichkeit neben Phasenumwandlungen auch Abbaureaktionen zu untersuchen (49). Die bereits diskutierten Platinpyrazol- und -pyrazolato-Komplexe wurden daher thermogravimetrisch untersucht. Für Vergleichszwecke wurde außerdem $cis\text{-}PtCl_2 \cdot 2Hpz$ thermoanalytisch studiert (16).

2.5.1.1. DTA, DTG und TG von $cis\text{-}PtCl_2 \cdot 2Hpz$

In der thermischen Analyse des $cis\text{-}PtCl_2 \cdot 2Hpz$ kann die Abspaltung von zwei Molekülen HCl beobachtet werden. Die Zersetzung der Verbindung beginnt bei 172,5 °C. Sie erfolgt in zwei Stufen. Das erste Zersetzungsmaximum liegt bei 227 °C. Beim Zersetzungsmaximum erfolgt zunächst die Abspaltung von einem Molekül HCl. Die Abbaureaktion des zweiten HCl-Moleküls hat ihr Zersetzungsmaximum bei 310 °C. Die Abbaureaktion, die zur Bildung des $Pt(pz)_2$

führt, ist bei 374 °C beendet. Die Abspaltung der HCl-Moleküle verläuft endotherm, die bei 379 °C einsetzende Zersetzung des gebildeten $Pt(pz)_2$ in elementares Pt ist hingegen exotherm.

2.5.1.2. DTA, DTG und TG von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$

An die bei 70 °C einsetzende exotherme Abspaltung von H_2O schließt sich bei 161 °C in einem endothermen Prozeß die Abspaltung von zwei Molekülen Pyrazol an. Das Zersetzungsmaximum liegt bei 197 °C. Diesem Maximum folgt unmittelbar bei 203 °C ein weiteres in der Differentialthermokurve. Der zugehöhrige Prozeß erfolgt ebenfalls endotherm. Die stetige Gewichtsabnahme bis 382,5 °C steht im Einklang mit dem Abbau von zwei Molekülen HCl. An das entstehende Zersetzungsprodukt schließt sich unmittelbar die weitere Zersetzung zu elementarem Platin an. Diese Reaktion verläuft exotherm und zeigt ein Maximum bei 410 °C.

2.5.1.3. DTA, DTG und TG von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$

In einer endothermen Reaktion wird Pyrazol bei 191 °C abgespalten. Das erste Zersetzungsmaximum liegt bei 231 °C. Die Abspaltung des Pyrazols ist bei 250 °C beendet. Bis zu einer Temperatur von 374 °C findet man danach keine merkliche Gewichtsabnahme. Die Zersetzung des gebildeten Platinpyrazolats zeigt bei 412 °C ein Maximum. Diese Zersetzungsreaktion zu elementarem Platin verläuft exotherm.

2.5.1.4. DTA, DTG und TG von $[Pt(pz)_2(H_2O)]_\infty$

Bei der thermischen Zersetzung der wasserhaltigen Modifikation des polymeren Platinpyrazolats erfolgt die exotherme Abspaltung von H_2O bei 110 °C. In der Differentialthermokurve wird bei 407 °C ein starkes Maximum gefunden. Dieses ist auf die exotherme Zersetzung des Polypyrazolats zu elementarem Platin zurückzuführen. Die Zersetzung beginnt bei 363 °C.

2.5.2. Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse

Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse sind in den nachfolgenden Reaktionsgleichungen zusammengefaßt. Sie zeigen, daß die Komplexe $PtCl_2 \cdot 2Hpz$, $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ und $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ durch endotherme Abbaureaktionen in das Platinpyrazolat übergeführt werden können. Abb. 16 zeigt den Verlauf der Differential-

$$[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O \xrightarrow[70^\circ]{-H_2O} [Pt(Hpz)_4]Cl_2 \xrightarrow[197^\circ]{-2Hpz} PtCl_2 \cdot 2Hpz$$

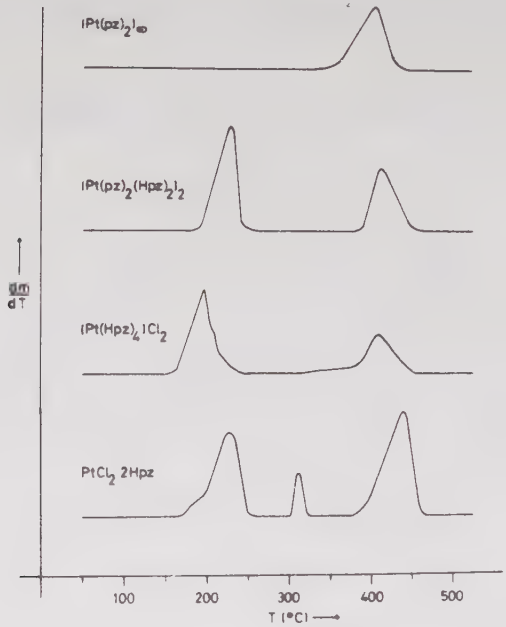
$$PtCl_2 \cdot 2Hpz \xrightarrow[203^\circ]{-2HCl} [Pt(pz)_2]_n \xrightarrow[383^\circ]{-2pz^-} Pt \qquad (n = 3,\infty)$$

$$[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2 \xrightarrow[231^\circ]{-2Hpz} [Pt(pz)_2]_n \xrightarrow[412^\circ]{-2pz^-} Pt \qquad (n = 3,\infty)$$

thermokurven in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Varianz der Zerstzungstemperaturen hängen von der Kinetik der vorangegangenen Reaktionen ab (50). Alle Abbaureaktionen, die zur Bildung des $[Pt(pz)_2]_n$ $(n = 3,\infty)$ führen, verlaufen endotherm; die Zersetzung zum elementaren Platin hingegen in einem exothermen Reaktionsschritt. Sie verläuft damit analog zur thermischen Zersetzung von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (51).

Der geringe Temperaturbereich zwischen erfolgter HCl-Abspaltung und Beginn der Platinpyrazolatzersetzung beim thermischen Abbau von $PtCl_2 \cdot 2Hpz$ und $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ ist auf die Konkurrenz zweier parallel ablaufender Reaktionen zurückzuführen. Die Bildung des Pyrazolatokomplexes setzt die Abspaltung von HCl voraus. Die HCl-Abspaltung wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt. Sie verläuft sehr langsam. Hingegen verläuft die thermische Zersetzung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ zum Platinpyrazolat in einem einzigen Reaktionsschritt sehr glatt.

Abb. 16: Der Verlauf der DTG-Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur der Komplexe cis-$PtCl_2 \cdot 2Hpz$, $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ und $[Pt(pz)_2]_\infty$



2.5.3. Thermische Zersetzung von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$

In Anlehnung an die Ergebnisse der Differentialthermokurve wurde der Tetrapyrazolplatin-Komplex zunächst bei 192 °C im Vakuum getempert. An der pulverförmigen weißen Verbindung stellt man bereits nach kurzer Zeit eine Farbveränderung nach beige fest. Selbst nach 30-stündigem Tempern bei 250 °C findet keine

quantitative Umsetzung statt. Das Platinpyrazolat kann jedoch druch längeres Waschen mit Wasser von unzersetztem Ausgangsprodukt getrennt werden. Die Bildung des Platinpyrazolats kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Führt man die Zersetzungsreaktion unter N_2 durch, so findet man erwartungsgemäß längere Reaktionszeiten. Allerdings kann in dieser Reaktion der entstehende Chlorwasserstoff nachgewiesen werden, indem man das austretende Gas über eine Waschflasche mit $AgNO_3$-Lösung leitet. Der entstehende AgCl-Niederschlag kann röntgenographisch identifiziert werden.

Bei der Zersetzungsreaktion in Mesitylen erhält man zunächst eine klare gelbe Lösung, aus der sich bereits nach 1 h weißes Platinpyrazolat abscheidet. Das entstehende Zersetzungsprodukt ist auch bei dieser Reaktion mit dem Tetrapyrazolplatin-Komplex leicht verunreinigt. Die Reinigung erfolgt durch intensives Waschen mit Wasser. Das IR-Spektrum ist nahezu mit dem des Platinpolypyrazolats identisch. Lediglich die Ringdeformationsschwingung bei 628 cm^{-1} ist aufgespalten und zeigt bei 637 cm^{-1} eine Schulter. Dieses Phänomen wurde bereits in Kap. 2.3.1. diskutiert. Es zeigt sich, daß bei der thermischen Zersetzung des $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ neben dem wasserfreien polymeren auch das trimere Platinpyrazolat gebildet wird.

2.5.4. Thermische Zersetzung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$

Die thermische Zersetzung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ verläuft in Mesitylen im abgeschlossenen System bei 183 °C. In einer Konkurrenzreaktion bilden sich der wasserfreie polymere und der trimere Pyrazolato-Komplex. In den Kapiteln 2.3. und 2.4. wurden beide Komplexe bereits diskutiert. Die Zersetzungsreaktion verläuft quantitativ. Die Trennung der beiden isomeren Komplexe ist jedoch nicht möglich, da sich weder der cyclische trimere noch der lineare polymere Komplex in den gängigen Lösungsmitteln löst.

Thermogravimetrische Untersuchungen an dem Produktgemisch geben Rückschlüsse auf das Bildungsverhältnis von trimerem und polymeren Platinpyrazolat. $[Pt(pz)_2]_3$ zersetzt sich bei einer Temperatur von 305 °C. Das Zersetzungsmaximum liegt bei 335 °C. Bis zum Beginn der Zersetzung des polymeren Komplexes, die bei einer Temperatur von 389 °C einsetzt, werden 21,3 % des Pyrazolatliganden abgebaut. Danach erfolgt der Abbau des polymeren $[Pt(pz)_2]_\infty$, dessen Zersetzungsmaximum bei 428 °C liegt, zum elementaren Platin.

Da etwa 20 % der insgesamt vorhandenen Liganden bei der Zersetzung von $[Pt(pz)_2]_3$ abgebaut wird, kann man davon ausgehen, daß bei der Zersetzungsreaktion das Verhältnis von Polymerisation zu Cyclisierung im Verhältnis 4 : 1 entsteht.

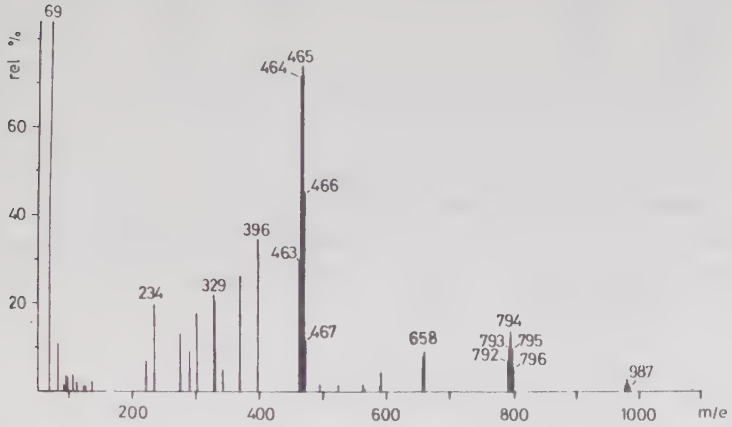
2.5.5. Massenspektrometrische Untersuchungen

Der polymere Komplex Bis-(μ_2-pyrazolato-)platin(II) läßt sich nicht unzersetzt verdampfen. Im Massenspektrum findet man daher lediglich Fragmente des Liganden. Das polymere $[Pt(pz)_2]_\infty$ entsteht bei seiner Synthese durch thermische Zersetzung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ als Hauptprodukt. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Produktgemische kann zur Identifizierung der Nebenprodukte herangezogen werden. Massenspektrometrisch kann z. B. gezeigt werden, daß bei der Hydrothermalsynthese von $[Pt(pz)_2(H_2O)]_\infty$ aus einem Überschuß an K(pz) $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ als Nebenprodukt gebildet wird. Reines $[Pt(pz)_2]_3$ zeigt ein Massenspektrum, das dem Produktgemisch aus trimerer und polymerer Verbindung analog ist.

2.5.5.1. Das Massenspetrum von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$

Abb. 17 zeigt das Massenspetrum des dimeren Bispyrazol-bis-pyrazolato-platin(II). Ein M^+-Peak bei m/e = 930 tritt nicht auf. Dies kann auf die Spaltung der H-Brückenbindung zurück-

Abb. 17: Das Massenspektrum von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$



geführt werden. Der intensivste Peak im Spektrum bei m/e = 465 entspricht dem Monomeren, also der Zusammensetzung $Pt(pz)_2(Hpz)_2$. Daneben treten bei m/e = 67 und m/e = 69 die Ligandenpeaks auf, die dem Pyrazolat- bzw. Pyrazoliumfragment entsprechen.

Die Intensität der Peaks bei m/e = 464, 465, 466 und 468 steht mit der Isotopenverteilung des Platins im Einklang. In Tab. 22 sind die erwarteten und gefundenen Werte für die relative Häufigkeit der einzelnen Isotope einander gegenübergestellt (52).

Neben den Molekülfragmenten von $Pt(pz)_2(Hpz)_2$ findet man im Spektrum die Peaks bei m/e = 329, 658 und 987. Der bei m/e = 329 auftretende Peak kann einem Molekülfragment $Pt(pz)_2$ zugeordnet

Tab. 22: Relative Häufigkeit der Pt-Isotope im Vergleich zur relativen Häufigkeit in $Pt(pz)_2(Hpz)_2$

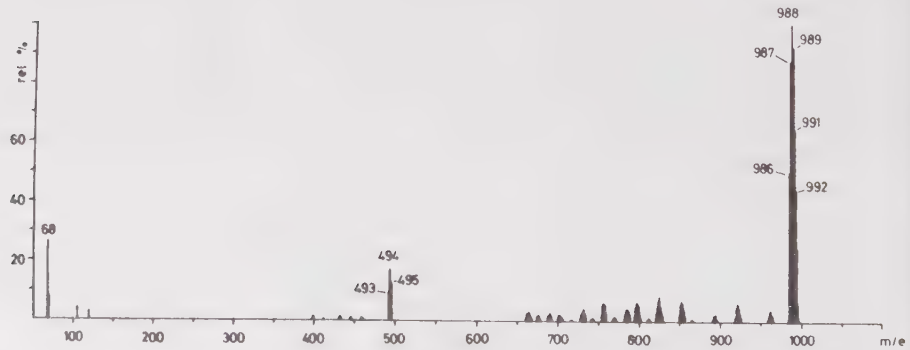
Massenzahl		Häufigkeit %	
Pt	$Pt(pz)_2(Hpz)_2$	rel.	gef.
194	464	32,9	32,0
195	465	33,8	33,8
196	466	25,3	19,8
198	468	7,2	4,9

werden. Die Signale bei m/e = 658 und m/e = 987 entsprechen zwei bzw. drei solcher Fragmente. Dies zeigt, daß durch die Energie der Ionenquelle bereits eine teilweise Zersetzung zum polymeren und trimeren Platinpyrazolat einsetzt (vgl. Kap. 2.5.4.)

2.5.5.2. Das Massenspektrum von $[Pt(pz)_2]_3$

Das Massenspektrum des Tris-(bis-μ_2-pyrazolato-)platin(II) zeigt bei m/e = 986 - 993 Molekülpeaks (vgl. Abb. 18). Da sich in der Verbindung drei Pt-Atome befinden, ist das Isotopenmuster recht kompliziert.

Abb. 18: Das Massenspektrum von $[Pt(pz)_2]_3$



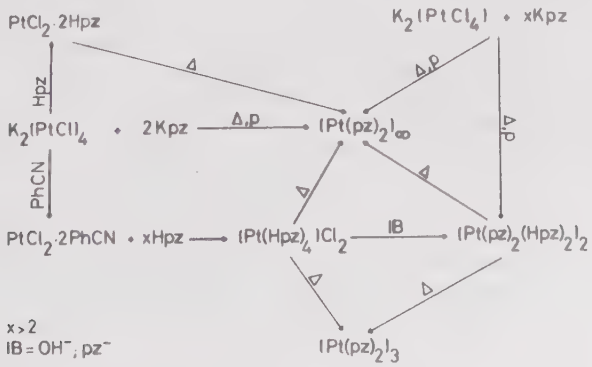
Neben den Molekül- und Ligandenpeaks findet man im Massenspektrum keine Peaks mit hohen Intensitäten. Die bei m/e = 494 auftretenden Intensitäten können dimeren $Pt(pz)_2$-Einheiten zugeordnet werden, aus deren Liganden bereits Fragmente abgespalten sind.

2.5.6. Genetische Zusammenhänge im Pyrazol-, Pyrazolato-Platin-System

Die Darstellung des polymeren Bis-(μ_2-pyrazolato-)platin(II) kann entweder durch thermische Zersetzung oder durch die Hydrothermalsynthese erfolgen. Die Hydrothermalsynthese aus $K_2[PtCl_4]$ mit der stöchiometrischen Menge K(pz) liefert das reine Reaktionsprodukt $[Pt(pz)_2(H_2O)]_\infty$. Massenspektrometrisch kann gezeigt werden, daß die Bildung des cyclischen trimeren Komplexes ausbleibt. Führt man die analoge Synthese mit einem Überschuß an K(pz) durch, so entsteht neben der polymeren Verbindung der Komplex $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$. Die gezielte Synthese dieses dimeren Komplexes gelingt durch die Umsetzung von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ mit Basen. Die thermische Zersetzung sowohl von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ als auch von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ führt zu einem Isomerengemisch des trimeren cyclischen und polymeren linearen Platinpyrazolats.

Im Schema der Abb. 19 sind die Reaktionen, die zur Bildung von Bis-(μ_2-pyrazolato-)platin(II) führen, zusammengefaßt. Die dabei ablaufenden Nebenreaktionen sind im Schema ebenfalls erfaßt.

Abb. 19:



2. 6. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

2.6.1. Eindimensionale elektrische Leiter

Unter der Vielfalt der synthetischen organischen Verbindungen werden seit etwa zwei Jahrzehnten auch solche Verbindungen untersucht, die in der Lage sind, den elektrischen Strom zu leiten. Derartige organische Verbindungen weisen aufgrund ihrer Strukturen eine Anisotropie der Leitfähigkeit auf. Die Stoffe bestehen entweder aus parallelen Ketten oder Stapeln von Molekülen, so daß nur längs dieser Ketten oder Stapel eine Leitfähigkeit möglich wird. Neben den rein organischen Leitern kennt man metallorganische und rein anorganische elektrische Leiter. Zahlreiche Übersichtsartikel und Konferenzberichte dokumentieren die intensive Forschung auf dem Gebiet der "Organischen Leiter" (33, 53-60, 61-69). Diese Arbeiten werden durch Monographien und eine themenbezogene Zeitschrift ergänzt (70-75, 76).

2.6.1.1. Elektrische Leitfähigkeit und Bändermodell

Die elektrische Leitfähigkeit einer Substanz hängt von ihrer elektronischen Struktur ab. In Festkörpern bilden sich durch Überlappung der Orbitale Energiebänder aus. Das energiereichste voll besetzte Band wird als Valenzband, das energieärmste leere oder nur teilweise besetzte Band als Leitfähigkeitsband bezeichnet.

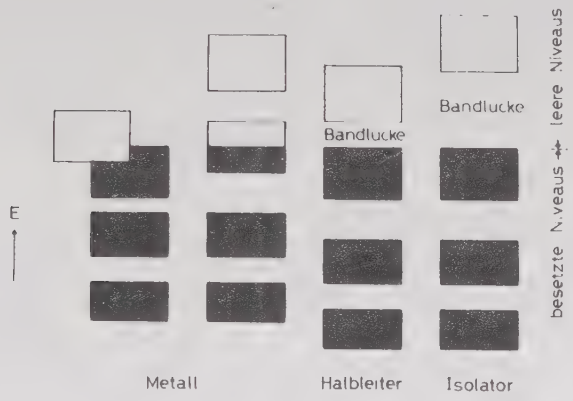
Die elektrische Leitfähigkeit wird durch den Grad der Auffüllung der Bänder und die Größe der Bandlücken bestimmt (vgl. Abb. 20):

- Metalle besitzen ein nur teilweise mit Elektronen gefülltes Valenzband bzw. ein volles Valenzband, das mit einem leeren Leitungsband überlappt.

- Halbleiter besitzen voll besetzte und leere Energiebänder. Die Bandlücke ist allerdings so gering, daß durch Energiezufuhr ein Elektron aus einem voll besetzten in ein leeres Band springen kann. Dadurch wird eine Elektronenbeweglichkeit erreicht.

- Isolatoren besitzen ebenso wie Halbleiter voll besetzte und leere Energiebänder. Die Bandlücke ist jedoch so groß, daß durch Energiezufuhr keine Ladungsträger erzeugt werden.

Abb. 20: Das Bändermodell für Metalle, Halbleiter und Isolatoren



2.6.1.2. Klassifizierung für organische Leiter

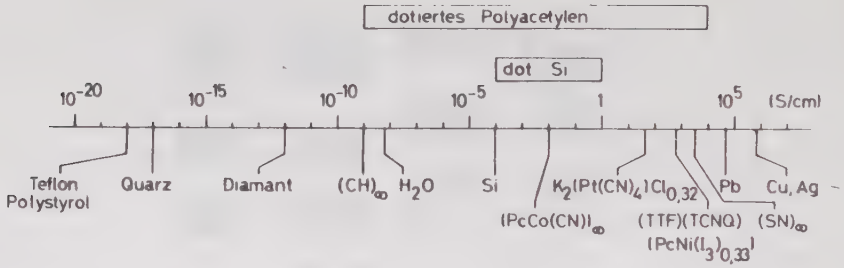
EPSTEIN und MILLER klassifizieren organische Leiter nach der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (58). Eine Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten, die auf strukturellen Unterschieden basiert, ist mit jeweils einem charakteristischen Vertreter angeführt:

- Charge-Transfer-Komplexe mit säulenartigem Aufbau aus alternierenden Donator- und Acceptorkomponenten; z. B. (TTF)(TCNQ) (68)
- Organische oder anorganische konjugierte Polyene; z. B. Polyacetylen $(CH)_{\infty}$ (77), Polyschwefelnitrid $(SN)_{\infty}$ (78)
- KROGMANN'sche Salze; z. B. $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0.32}$ (33)
- Polymere Metallkomplexe mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung; z. B. $PcNi(I_3)_{0.33}$ (79)

- Polymere Komplexe mit Metall-Ligand-Metall-Verknüpfung nach dem von HANACK, SEELIG und STRÄHLE vorgeschlagenen Konzept (80); z. B. $[PcCo(CN)]_{\infty}$ (81)

In Abb. 21 ist die Leitfähigkeit verschiedener Stoffe und ausgewählter eindimensionaler Metalle in einer Übersichtsskala dargestellt.

Abb. 21: Elektrische Leitfähigkeit ausgewählter Substanzen bei Raumtemperatur



2.6.2. Leitfähigkeitsmessungen

2.6.2.1. Meßmethodik

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Ohm'sche Widerstand nach der 2-Punkt-Methode an amorphen Pulvern gemessen. Diese Methode ist anwendbar, da der Widerstand der Probe sehr viel größer ist, als der durch die Elektrodenkontakte bedingte. Die Durchführung der Messung erfolgte mit Wechselstrom.

Zur Präparation der Proben waren Substanzmengen von 150 - 300 mg notwendig. Die Substanzen wurden zu Tabletten mit einem Durch-

messer von 13 mm und Dicken zwischen 0,75mm und 1,05 mm gepreßt und unter dem Druck von 10^5 kPa (1 Kbar) vermessen. Bei diesem Druck erreicht das gepreßte Pulver nahezu die Dichte des entsprechenden einkristallinen Materials. Bei den Pulvermessungen wird die elektrische Leitfähigkeit der Stoffe über alle drei Raumrichtungen gemittelt. Dies bedeutet für Substanzen mit eindimensionalen Eigenschaften oftmals eine Verminderung der Leitfähigkeit um den Faktor 10^2 - 10^3.

Nach der Gleichung

$$\sigma = \frac{d}{q} \cdot \frac{1}{R}$$

(d ... Dicke der Tablette, q ... Querschnittsfläche, R ... gemessener Widerstand) kann man die spezifische elektrische Leitfähigkeit berechnen.

Tab. 23 enthält die gemittelten Werte der gefundenen Leitfähigkeiten. Die gemessenen Leitfähigkeiten der verschiedenen Präparate einer Substanz stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem gemittelten Wert überein. Wegen seiner hohen Explosivität konnte am $[Pt(tz)_2]_\infty$ keine Pulverleitfähigkeit nach der oben beschriebenen Methode bestimmt werden. Die Probe wurde daher nicht verdichtet. Die gefundene Leitfähigkeit ist daher nicht repräsentativ und kann lediglich als Hinweis für die elektrische Leitfähigkeit im $[Pt(tz)_2]_\infty$ gewertet werden.

Tab. 23: Die Leitfähigkeit verschiedener Platinpyrazolat-Komplexe

$[Pt(pz)_2]_\infty$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$ S/cm
$[Pt(pz)_2]_\infty Cl_x$	$4{,}9 \cdot 10^{-9}$ S/cm
$[Pt(tz)_2]_\infty$*)	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$ S/cm
$[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$ S/cm

*) Messung an einer unverdichteten Probe

2.6.2.2. Diskussion der Leitfähigkeitswerte

Der polymere Komplex $[Pt(pz)_2]_\infty$ zeigt Halbleitereigenschaften. Ein vergleichbarer Wert wurde für das in einer Kettenstruktur kristallisierende $ZrCl_3$ mit $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ S/cm gefunden (82). Wegen des Abstandes von ca. 350 pm (vgl. Kap. 4.3.) ist eine Überlappung der d_{z^2}-Orbitale der Pt-Atome ausgeschlossen. Der Ladungstransport kann nur entlang der Metall-Ligand-Metall-Kette erfolgen. Zusätzliche Wechselwirkungen, wie sie im $[PcCO(CN)]_\infty$ durch die Verzahnung von zwei Polymerenketten über die π-Elektronen der Phthalocyaninliganden möglich sind, können ausgeschlossen werden.

Durch die Röntgenstrukturanalyse des $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ und $[Pt(pz)_2]_3$ konnte gezeigt werden, daß der (Pt-N)-Bindungsabstand einer Einfachbindung zuzuordnen ist. Sicher sind auch im polymeren $[Pt(pz)_2]_\infty$ starke π-Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand auszuschließen. Die gefundene Leitfähigkeit läßt jedoch vermuten, daß eine geringe Wechselwirkung der d-Orbitale des Platins mit den π-Orbitalen des Liganden nicht ausgeschlossen werden können. In der Polymerenkette des analogen $[Pt(tz)_2]_\infty$ findet wahrscheinlich eine wesentlich stärkere Delokalisierung der π-Elektronen statt. Als Hinweis dafür wird die relativ gute Leitfähigkeit des unverdichteten Pulvers gewertet.

Dotierungsversuche am $[Pt(pz)_2]_\infty$ mit elementarem Chlor liefern diamagnetische Oxidationsprodukte unterschiedlicher Zusammensetzung, da eine teilweise Chlorierung der Pyrazolat-Ringe stattfindet. Die Oxidation zu vierwertigem Platin bewirkt außerdem eine Spaltung der Polymerenkette. Neben dem unterschiedlichen Lösungsverhalten und FIR-Spektren zeigt sich der Abbau des Polymers in der Leitfähigkeit des Oxidationsproduktes. Diese liegt mit $4{,}9 \cdot 10^{-9}$ S/cm nahezu im Bereich eines Isolators. Die gefundene Leitfähigkeit des halogenierten Produkts ist mit der des $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ vergleichbar, welche $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ S/cm beträgt.

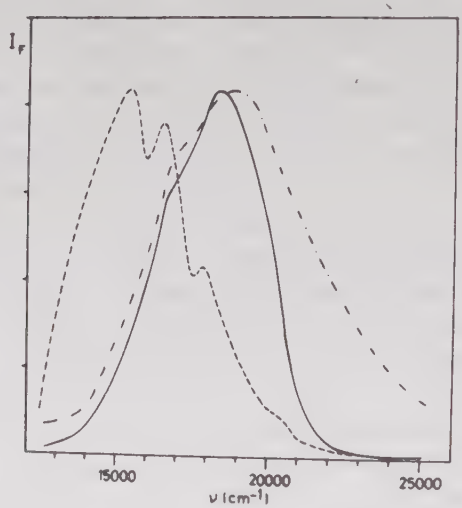
2.7. Lumineszenzmessungen

Die Elektronenspektroskopie und Photochemie von binuclearen d^8-Komplexen wurde an einer Reihe von Rh(I)- und Pt(II)-Systemen untersucht (83-86). In diesen dimeren Verbindungen weist der $^1A_{1g}$-Grundzustand nur schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen auf. Die niedrigsten angeregten elektronischen Zustände sind ein Triplett ($^3A_{2u}$) und ein Singulett ($^1A_{2u}$). Der lumineszierende angeregte Zustand $^3A_{2u}$, der stark metall-metall-bindend ist, unterliegt mit einer Anzahl von Donoren und Acceptoren reversiblen Elektronen-Transfer-Reaktionen. Im dimeren Komplex $[Ir(\mu\text{-}pz)(cod)]_2$ bewirkt der am Metall lokalisierte angeregte Zustand $^3B_2$-Zustand einen schnellen Elektronentransfer zum Pyrazolatligand, so daß der Grundzustand leicht erreicht wird (87).

Die ähnlichen elektronischen Eigenschaften, wie sie im $[Ir(pz)(cod)]_2$ gefunden werden, können auch im $[Pt(pz)_2]_\infty$ erwartet werden. Einen ersten Hinweis für den schnellen reversiblen Elektronentransfer vom Metall zum Ligand im polymeren Platinpyrazolat findet man in dessen Leitfähigkeit von 10^{-6} S/cm. Im Lumineszenzspektrum kann man aus der Frequenz des Emissionsmaximums Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften im $[Pt(pz)_2]_\infty$ schließen.

Neben dem Emissionsspektrum von $[Pt(pz)_2]_\infty$ wurden die Spektren von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ und $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ registriert (vgl. Abb. 22). Im Tetrapyrazolplatin(II)-dichlorid und im dimeren Dipyrazol-dipyrazolatoplatin(II) fungiert der Ligand nicht als Brückenligand zwischen zwei Pt-Atomen. Als Folge davon liegt das Emissionsmaximum beider Komplexe um ca. 3700 cm^{-1} gegenüber dem Maximum im verbrückten Polypyrazolat nach höherer Frequenz verschoben. Im $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ liegt das Emissionsmaximum bei 18500 cm^{-1} und im $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ bei 18900 cm^{-1}. Das Spektrum des $[Pt(pz)_2]_\infty$ zeigt das Emissionsmaximum bei 15300 cm^{-1}. Es liegt daher im gleichen Frequenzbereich wie das Maximum im $[Ir(pz)(cod)]_2$, das bei 14550 cm^{-1} auftritt (87). Die Emissionsbanden im $[Pt(pz)_2]_\infty$ bei 17000 cm^{-1} und 18200 cm^{-1} sind auf die Schwingungsstruktur zurückzuführen.

Abb. 22: Die Lumineszensspektren von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (——), $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ (–·–·) und $[Pt(pz)_2]_\infty$ (– – –) bei einer Temperatur von 77 K.



Aus dem Vergleich der Emissionsfrequenzen von $[Pt(pz)_2]_\infty$ und $[Ir(pz)(cod)]_2$ kann auf eine leichte Metall-Ligand-Elektronenverschiebung im verbrückten Platinkomplex geschlossen werden. Einen weiteren Beweis für den Elektronentransfer liefert die Lage der Emissionsmaxima von $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ und $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ gegenüber dem $[Pt(pz)_2]_\infty$. Eine Wechselwirkung der d-Orbitale des Platins mit den π-Orbitalen des Pyrazolatliganden wird daher bestätigt, so daß die Halbleitereigenschaften auf die Anisotropie der Verbindung zurückgeführt werden können.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Ausgangsverbindungen

Kaliumtetrachloroplatinat wurde aus elementarem Platin über $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ und $K_2[PtCl_6]$ als Zwischenstufen dargestellt (43). Außerdem konnte $K_2[PtCl_4]$ der Fa. DEGUSSA ohne Reinigung eingesetzt werden (Identität der Guinier-Aufnahmen). $PtCl_2$ wurde durch Zersetzung von $PtCl_4$ im Luftstrom dargestellt (43). Pyrazol und Tetrazol (beide FLUKA) konnten ebenfalls ohne besondere Reinigung verwendet werden.

Die Darstellung von K(pz) und Li(tz) erfolgte nach der Methode von HÜCKEL und BRETSCHNEIDER (6). Bis-benzonitril-platin(II)-chlorid erhält man durch die Umsetzung von $K_2[PtCl_4]$ mit einem Überschuß an Benzonitril (MERCK) (88). Die Darstellung geringer Mengen von $PtCl_2\cdot 2PhCN$ gelingt auch durch halbstündiges Kochen einer Suspension von $PtCl_2$ mit Benzonitril am Rückfluß.

3.2. Darstellungsmethoden

3.2.1. $[Pt(Hpz)_4]Cl_2\cdot H_2O$

3.2.1.1. Darstellung durch Festkörperreaktion

266 mg (1 mmol) $PtCl_2$ werden mit 100 mg (14,69 mmol) Hpz vermischt und unter N_2 1 h lang auf 100 °C erhitzt. Das überschüssige Pyrazol wird anschließend mit Ethanol und Aceton ausgewaschen. Schließlich trocknet man im Vakuum. Bezogen auf eingesetztes $PtCl_2$ verläuft die Umsetzung quantitativ.

Analysen:

ber.:	25,91 % C	3,26 % H	20,14 % N	12,75 % Cl
gef.:	25,30 % C	3,40 % H	19,82 % N	12,80 % Cl

3.2.1.2. Darstellung aus Lösung

Zu einer acetonischen Lösung von 0,5 g (1,08 mmol) $PtCl_2 \cdot 2PhCN$ tropft man eine acetonische Lösung von 0,5 g (7,34 mmol) Pyrazol. Die gelbe Reaktionslösung wird anschließend solange am Rückfluß gekocht, bis eine farblose Lösung vorliegt. Unter Abkühlen fällt gelblich-weißes $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Der Komplex wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Analysen:

ber.:	25,91 % C	3,26 % H	20,14 % N	12,75 % Cl
gef.:	25,52 % C	3,15 % H	19,95 % N	12,91 % Cl

3.2.1.3. Darstellung der Kristalle

Die acetonische Lösung von $PtCl_2 \cdot 2PhCN$ und einem Überschuß an Hpz wird in einem Rundkolben bei + 8 °C im Kühlschrank belassen. Nach ca. 14 Tagen findet man in der Reaktionslösung gelbe Kristalle, die sich für eine Krsitallstrukturanalyse eignen.

3.2.2. $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$

Behandelt man eine wässrige Lösung von 1,67 mg (3,1 mmol) $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ mit 660 mg (6,21 mmol) K(pz) in H_2O (oder KOH-Lösung in geringem Überschuß), so fällt der dimere Komplex als mikrokristallines Pulver in quantitativer Ausbeute

aus. Man wäscht mit Wasser und Aceton und trocknet im Vakuum.

Die Darstellung von Einkristallen des Komplexes gelingt durch mehrstündiges Kochen in wässriger KOH-Lösung, der einige ml Aceton zugefügt werden. Es fallen neben dem mikrokristallinen Pulver jedoch nur wenige Einkristalle an, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Analysen:

ber.:	30,97 % C	3,03 % H	24,08 % N
gef.:	30,82 % C	2,94 % H	24,07 % N

3.2.3. $[Pt(pz)_2]_3$ und $[Pt(pz)_2]_\infty$

0,2 g (0,21 mmol) $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ werden mit ca. 5 ml getrocknetem frisch destilliertem Mesitylen in einer evakuierten Glasampulle 7 Tage bei 183 °C im Röhrenofen erhitzt. Der thermische Abbau zum Produktgemisch $[Pt(pz)_2]_n$ (n = 3, ∞) verläuft quantitativ. Das $[Pt(pz)_2]_3$ erhält man in ca. 20 %iger Ausbeute (aus DTG-Messung) in Form von farblosen Einkristallen. In etwa 80 %iger Ausbeute entsteht die wasserfreie Modifikation von $[Pt(pz)_2]_\infty$.

Analysen:

ber.:	21,89 % C	1,84 % H	17,02 % N
gef.:	22,15 % C	1,58 % H	17,06 % N

3.2.4. $[Pt(pz)_2(H_2O)]_\infty$

Zur Darstellung der wasserhaltigen Modifikation des polymeren Platinpyrazolats wird eine wässrige Lösung von 830 mg (2 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 425 mg (4 mmol) K(pz) in einer Glasampulle 24 h lang bei 150 °C im Röhrenofen umgesetzt. Das abgekühlte Reaktions-

produkt wird filtriert, intensiv mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Bezogen auf eingesetztes $K_2[PtCl_4]$ ist die Ausbeute an $[Pt(pz)_2(H_2O)]_\infty$ quantitativ. (Die Analysen beziehen sich auf die wasserhaltige Modifikation.)

Analysen:

ber.:	20,76 % C	2,32 % H	16,15 % N
gef.:	20,97 % C	1,82 % H	16,14 % N

3.2.5. $[Pt(tz)_2(H_2O)]_\infty$

3.2.5.1. Umsetzung mit Li(tz)

415 mg (1 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 152 mg (2 mmol) Li(tz) werden in H_2O gelöst und in einem geschlossenen Rundkolben bei Raumtemperatur stehengelassen. Bereits nach 1 h stellt man einen gallertartigen Niederschlag fest, der nach 24-stündigem Stehen abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Danach trocknet man im Hochvakuum. Die Umsetzung verläuft quantitativ.

Analysen:

ber.:	6,84 % C	1,15 % H	31,91 % N
gef.:	6,39 % C	0,95 % H	30,10 % N

3.2.5.2. Umsetzung mit Htz

Zu einer Lösung von 415 mg (1 mmol) $K_2[PtCl_4]$ gibt man 140 mg (2 mmol) Htz und läßt die Lösung bei Raumtemperatur stehen. Nach 24 h stellt man die Bildung eines gallertartigen Niederschlags fest. Nach mehreren Tagen wird abfiltriert, mit H_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Analysen:

ber.:	6,84 % C	1,15 % H	31,91 % N
gef.:	6,50 % C	0,42 % H	29,49 % N

3.3. Analysemethoden

3.3.1. Chloranalysen

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurden die Substanzen nach SCHÖNINGER (89) aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

3.3.2. Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

3.3.3. Thermoanalytische Methoden

Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (DTG) und Differenzthermoanalyse (DTA) konnten an Simultan-Thermoanalysegeräten der Firma NETZSCH (Modelle STA 429 und STA 409) gemessen werden. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Meßschrank mit Temperatursteuergerät der Firma NETZSCH (Modell 406 und Modell 409.

Die Substanzbereitung erfolgte in Korundtiegeln; die sich anschließenden Zersetzungsreaktionen erfolgten unter N_2. Als Referenzsubstanz diente Al_2O_3.

3.4. Physikalisch-chemische Untersuchungen

3.4.1. IR- und FIR-Spektren

Die Registrierung der IR-Spektren im Bereich von 4000 - 200 cm^{-1} erfolgte an einem Gitterspektralphotometer der Firma PERKIN-ELMER Modell 597. Von den Substanzen wurden KBr-Preßlinge bereitet.

Die FIR-Spektren im Bereich von 680 - 100 cm^{-1} wurden mit dem Fourier-Transform-Spektrometer IFS 144c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzbereitung erfolgte in Form von Polyethylen-Preßlingen.

3.4.2. Massenspektren

Zur Aufnahme der Massenspetren diente das Spektrometer MAT 711A der Firma VARIAN. Die Probeneingabe erfolgte direkt.

3.4.3. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeiten wurden mit einem Widerstandsmeßgerät Milli-TO der Firma Dr. KAMPHAUSEN bestimmt.

3.4.4. Magnetische Messung

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften diente eine Gouy-Waage Binder E 10 D 1 der Firma BRUKER.

3.4.5. Röntgenographische Untersuchungen

3.4.5.1. Pulvermethoden

Die Aufnahme der Pulver-Röntgendiagramme erfolgte mit einem Zählrohr-Pulver-Diffraktometer der Firma PHILLIPS. Die Substanzen wurden fein verrieben und mit Klebstoff auf Glasplättchen aufgetragen.

3.4.5.2. Einkristallmethoden

Die Einkristallaufnahmen wurden mit einer BUERGER-Präzessionskamera der Firma HUBER angefertigt. Zur Vermessung der Einkristallreflexintensitäten diente ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS.

Die Einkristalle wurden auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Ihre röntgenographische Untersuchung erfolgte bei Raumtemperatur.

3.4.6. Lumineszenzspektren

Die Messung der Emissionsspektren erfolgte mit einem modifizierten Spektralfluorimeter der Fa. ZEISS mit einer 450 W Xenon-Hochdrucklampe XBO und zwei Doppelmonochromatoren MM12. Der Emissionsmonochromator war mit einem Photomultiplier RCA 7265 (S-20-Kathode) verbunden. Die Photoströme wurden mit einem KEITHLEY-Picammeter 417 gemessen und auf einen Kompensationsschreiber übertragen. Die so erhaltenen Spektren wurden auf gleiche Photomultiplier-Intensität korrigiert.

Die Messung der Proben erfolgte in einem Quarzrohr bei 77 K.

3.5. Zählrohr-Röntgendiagramm

Tab. 24: Reflexabfolge des Produktgemisches aus $[Pt(pz)_2]_3$ und $[Pt(pz)_2]_\infty$; Indizierung der Reflexe des $[Pt(pz)_2]_3$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 1694,9 pm und c = 3127,5 pm zugrunde. Die Raumgruppe ist $I4_1/a$.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ ber.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	hkl
9	780,16	97,3	97,6	004
63	719,57		114,8	
100	697,00		122,3	
34	662,71	138,7	135,3	114
50	610,85	158,7	159,3	213
6	517,31	231,0	222,1	132
8	466,58	274,9	273,0	231
7	448,38	301,6	295,6	026
10	416,35	338,5	343,4	305
8	390,01	389,2	390,7	008
10	371,08	430,6	431,6	118
19	359,57		459,6	
10	347,95		490,8	
24	321,81	572,8	573,8	503
25	317,76	591,4	588,5	336
19	310,51	606,8	616,4	521
12	280,53	756,2	755,1	156
10	257,36	897,4	897,2	257
14	226,15	1164,5	1161,9	075

3.6. F_o - F_c -Tabellen

In den Tab. 25 - 27 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o den berechneten Werten F_c folgender Verbindungen gegenübergestellt:

Tab. 25: $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$
Tab. 26: $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$
Tab. 27: $[Pt(pz)_2]_3$

Den einzelnen Berechnungen liegen die Atomfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN zugrunde (90).

Die Tabellen wurden gesondert abgeheftet und können bei

Prof. Dr. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie I
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen

eingesehen werden.

3.7. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

GUINIER — Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, K. KROGMANN, Karlsruhe 1967

GIVER	Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K. KROGMANN, Karlsruhe 1967
VISSER	Automatisches Indizierungsprogramm nach P. M. de WOLFF (91), von J. W. VISSER, Delft 1969 (92)
SDP	"Structure Determination Package", Fortran-Programm zur Strukturanalyse, Firma ENRAF-NONIUS
ORTEP	Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line-Magnetband-Zeichengerätes, C. K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory Tennessee 1965, bearbeitet von E. ELBRACHTER, P. C. HAEGELE, H. KREIBOHM und N. KRIER, Ulm-Wiblingen 1973

Die Berechnungen wurden auf der Rechenanlage TR 440 der Firma TELEFUNKEN am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

Die Strukturbestimmungen mit dem Programmpaket SDP erfolgten auf einer PDP 11/60 der Firma DEC.

Die Zeichnungen mit dem Programm ORTEP wurden zum Teil an der Rechenanlage CDC 3300 angefertigt. Der größere Teil der Zeichnungen erfolgte mit Hilfe eines "INTELLIGENT GRAPHICS TERMINAL" mit angeschlossenem Plotter der Firma HEWLETT PACKARD Modell 2647 A auf der Rechenanlage PDP 11/60.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Pyrazol- und Pyrazolatokomplexe des zweiwertigen Platins dargestellt und charakterisiert. Neben der Darstellung des zweifach überbrückten Bis-(μ_2-pyrazolato-)platin(II) gelang die Synthese des Bis-(μ_2-tetrazolato-)platin(II). In beiden Komplexen erwartet man eine Kettenstruktur. Die Heterocyclen fungieren als Brückenliganden. Bedingt durch die quadratisch planare Koordination am Pt(II) kann die Kettenstruktur nur dann ausgebildet werden, wenn die Liganden in einer "anti"-Konformation an das Metall koordiniert sind. IR-spektroskopisch wird gezeigt, daß durch die Ausbildung dieser Konformation die ideale D_{4h}-Lokalsymmetrie am Pt erreicht wird. Entlang der Polymerenkette ist eine Delokalisation der π-Elektronen möglich. Besonderes Interesse galt deshalb den elektrischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Sowohl $[Pt(pz)_2]_\infty$ als auch $[Pt(tz)_2]_\infty$ zeigen Halbleitereigenschaften im Bereich von 10^{-6} S/cm.

Von der bereits bekannten Verbindung $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ konnten Einkristalle hergestellt und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2/n mit den Gitterkonstanten a = 1433,8 pm, b = 1017,6 pm, c = 1449,1 pm und β = 118,13°. Die Koordination am Platin ist quadratisch planar; die an das Platin koordinierten Pyrazolringe sind gegeneinander um 89° verdreht. Dies äußert sich im FIR-Spektrum in einer leichten Symmetrieerniedrigung der (Pt-N)-Schwingungen.

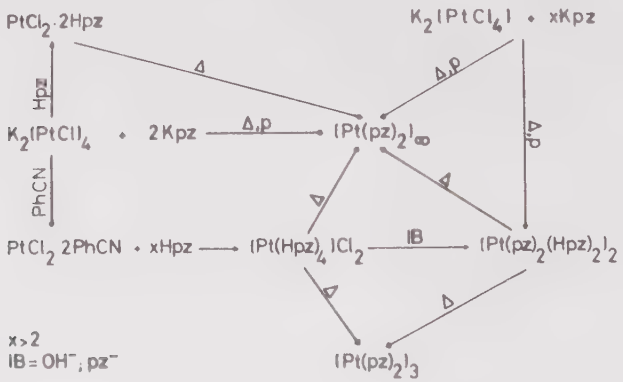
Aus dem Tetrapyrazolplatin(II)-dichloridmonohydrat kann dimeres Dipyrazol-dipyrazolato-platin(II) dargestellt werden. Der dimere Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten a = 2165,4 pm, b = 972,0 pm, c = 1648,4 pm und β = 123,09°. Das Vorliegen von dimeren Molekülen ist auf die Ausbildung von symmetrischen (N-H-N)-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Pyrazol- und Pyrazolatliganden zurückzuführen. Durch die Ausbildung dieser Bindung

wird eine Delokalisierung der negativen Ladung und somit eine Stabilisierung erreicht.

Bei der thermischen Zersetzung von $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ wird in einer ersten Abbaureaktion die (N-H-N)-Brücke gespalten und Pyrazol abgespalten. Dies führt zu Pyrazolatoverbindungen der Zusammensetzung $[Pt(pz)_2]_n$ (n = 3, ∞). In beiden Fällen bleibt die quadratisch-planare Koordination am Platin erhalten. Während im polymeren Komplex $[Pt(pz)_2]_\infty$, der sich gegenüber $[Pt(pz)_2]_3$ im Verhältnis 4 : 1 bildet, eine "anti"-Konformation vorliegt, zeigt der trimere Komplex "syn"-Konformation.

$[Pt(pz)_2]_3$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit den Gitterkonstanten a = 1694,9 pm und c = 3127,5 pm. Die Pt-Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck. Unter Erhaltung der quadratisch-planaren Koordination werden die Pt-Atome durch die Pyrazolatringe verbrückt. Die Molekülsymmetrie ist D_{3h}. Die (Pt-Pt)-Abstände sind mit 303 - 307 pm relativ kurz.

Die genetischen Zusammenhänge im System der Pyrazol- und Pyrazolatoplatin(II)-Verbindungen wurden untersucht. Sie sind im nachfolgenden Schema dargestellt:



Durch den thermischen Abbau von $PtCl_2 \cdot 2PhCN$, $[Pt(Hpz)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ und $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$ erhält man Gemische der sehr stabilen

Verbindungen $[Pt(pz)_2]_n$ (n = 3, ∞). Wenn man bei der Synthese von $[Pt(pz)_2]_\infty$ unter hydrothermalen Bedingungen einen Überschuß des Liganden einsetzt, entsteht ein Produktgemisch aus $[Pt(pz)_2]_\infty$ und $[Pt(pz)_2(Hpz)_2]_2$.

Alle neu dargestellten Komplexe wurden außerdem durch IR- und Massenspektren, sowie durch Lumineszenz- und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert.

5. LITERATURVERZEICHNIS

(1) N. A. DAUGHERTY u. J. H. SWISHER, Inorg. Chem. 7, 1657 (1968)

(2) J. REEDIJK, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 88, 1451 (1969)

(3) D. NICHOLS u. B. A. WARBURTON, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1041 (1971)

(4) J. REEDIJK, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 89, 605 (1970)

(5) M. INOUE, M. KISHITA u. M. KUBO, Inorg. Chem., 4, 626 (1965)

(6) W. HÜCKEL u. H. BRETSCHNEIDER, Chem. Ber., 70, 2024 (1937)

(7) E. BUCHNER, Chem. Ber., 22, 842 (1889)

(8) S. TROFIMENKO, Chem. Rev., 72, 497 (1972)

(9) J. G. VOS u. W. L. GROENEVELD, Inorg. Chim. Acta, 24, 123 (1976)

(10) F. SEEL u. V. SPERBER, Angew. Chem., 80, 38 (1968)

(11) B. N. FIGGIS, "Introduction to Ligand Fields", Interscience, New York (1966)

(12) G. MINGHETTI, G. BANDITELLI u. F. BONATI, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1851 (1979)

(13) G. MAGNUS, Pogg. Ann., 14, 239 (1828)

(14) J. REISET, Ann. Chim. Phys., 11, 417 (1844)

(15) S. E. LIVINGSTONE, "The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinium", Pergamon, Oxford (1975)

(16) C. G. van KRALINGEN, J. K. de RIDDER u. J. REEDIJK, Trans. Met. Chem., 5, 73 (1980)

(17) S. M. JÖRGENSEN u. S. P. L. SÖRENSEN, Z. Anorg. Allg. Chem., 48, 441 (1906)

(18) J. HIRAISHI, I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta, 24A, 819 (1968)

(19) C. G. van KRALINGEN, J. K. de RIDDER u. J. REEDIJK, Inorg. Chim. Acta, 36, 69 (1979)

(20) H. POULET, P. DELORME u. J. P. MATHIEU, Spectrochim. Acta, 20, 1855 (1964)

(21) "International Tables for X-Ray Crystallography", Kynoch, Birmingham (1969)

(22) C. J. E. KEMPSTER u. H. LIPSON, Acta Cryst., B28, 3674 (1972)

(23) J. BERTHOU, J. ELGUERO u. C. RERAT, Acta. Cryst., B26, 1880 (1970)

(24) W. C. DEESE, D. A. JOHNSON u. A. W. CORDES, Inorg. Chem., 20, 1519 (1981)

(25) F. D. ROCHON u. R. MELANSON, Acta Cryst., B36, 691 (1980)

(26) J. W. CARMICHAEL, N. CHAN, A. W. CORDES, C. K. FAIR u. D. A. JOHNSON, Inorg. Chem., 11, 1117 (1972)

(27) M. E. CRADWICK, D. HALL u. R. K. PHILLIPS, Acta Cryst., B27, 480 (1971)

(28) M. R. CAIRA u. L. R. NASSIMBENI, Acta Cryst., B31, 581 (1975)

(29) C. W. REIMANN, A. D. MIGHELL u. F. A. MAUER, Acta Cryst., 23, 135 (1967)

(30) B. N. DICKINSON, Z. Krist., 88, 281 (1934)

(31) M. MEGNAMISI-BELOMBE, J. Solid State Chem., 27, 115 (1979)

(32) J. D. OLIVER u. N. C. RICE, Inorg. Chem., 15, 2741 (1976)

(33) K. KROGMANN, Angew. Chem., 81, 10 (1969)

(34) G. GEISELER u. H. SEIDEL, "Die Wasserstoffbrückenbindung", Vieweg, Braunschweig (1967)

(35) A. B. BLAKE, D. F. EWING, J. E. HAMLIN u. J. M. LOCKYER, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1897 (1977)

(36) U. GRÄSSLE, Dissertation, Tübingen (1984)

(37) "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 62. Ausgabe, Boca Raton (1981)

(38) A. ALBINATI, G. CARTURAN u. A. MUSCO, Inorg. Chim. Acta, 16, L3 (1976)

(39) A. ALBINATI, Inorg. Chim. Acta, 22, L31 (1977)

(40) D. G. EVANS, G. R. HUGHES, D. M. P. MINGOS, J.-M. BASSETT u. A. J. Welch, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1255 (1980)

(41) L. E. SMART, J. BROWNING, M. GREEN, A. LAGUNA, J. L. SPENCER u. F. G. A. STONE, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1777 (1977)

(42) K. BRODERSEN, G. THIELE u. H. G. SCHNERING, Z. Anorg. Allg. Chem., 337, 120 (1965)

(43) G. BRAUER, "Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie", Bd. III, Enke, Stuttgart (1981)

(44) V. BÜRSCHEL, persönliche Mitteilung

(45) F. KUBEL, Dissertation, Tübingen (1983)

(46) H. OKKERSEN, W. L. GROENEVELD u. J. REEDIJK, Rec. Trav. Chim., 92, 947 (1973)

(47) U. BERGER, Dissertation, Tübingen (1984)

(48) J. S. MIHINA u. R. M. HERBST, J. Org. Chem., 15, 1082 (1950)

(49) D. SCHULTZE, "Differentialthermoanalyse", Verlag Chemie, Weinheim (1969)

(50) D. KRUG, persönliche Mitteilung

(51) L. G. BERG, "Einführung in die Thermogravimetrie", Verlag der Akademie der Wissenschaften der UDSSR, Moskau (1961)

(52) M. HESSE, H. MEIER u. B. ZEEH, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", Thieme, Stuttgart (1979)

(53) A. F. GARITO u. A. F. HEEGER, Acc. Chem. Res., 7, 212 (1974)

(54) A. D. YOFFE, Chem. Rev., 5, 51 (1976)

(55) E. P. GOODINGS, Chem. Rev., 5, 95 (1976)

(56) J. S. MILLER u. A. J. EPSTEIN, Prog. Inorg. Chem., 20, 1 (1976

(57) J. H. PERLSTEIN, Angew. Chem., 89, 534 (1977)

(58) A. J. EPSTEIN u. J. S. MILLER, Spektr. Wiss., 63 (1979)

(59) M. HANACK, Nachr. Chem. Tech., 28, 632 (1980)

(60) K. BECHGAARD u. D. JÉROME, Spektr. Wiss., 38 (1982)

(61) H. J. KELLER (Hrsg.), "Low-Dimensional Cooperative Phenomena", Plenum Press, New York (1975)

(62) H. G. SCHUSTER (Hrsg.), "One-Dimensional Conductors", Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York (1975)

(63) H. J. KELLER (Hrsg.), "Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals", Plenum Press, New York (1977)

(64) J. S. MILLER u. A. J. EPSTEIN (Hrsg.), "Syntheses and Properties of Low-Dimensional Materials", Ann. N. Y. Acad. Sci., 313, N. Y. Academy of Sciences, New York (1978)

(65) W. E. HATFIELD (Hrsg.), "Molecular Metals", Plenum Press, New York (1979)

(66) L. ALACER (Hrsg.), "The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids", Reidel, Dordrecht (1980)

(67) K. CARNEIRO (Hrsg.), "Proceedings from the International Conference of Low-Dimensional Synthetic Metals", Chem. Scripta, 17, (1981)

(68) A. J. EPSTEIN u. E. M. CONWELL (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on Low-Dimensional Conductors", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 85, (1982)

(69) "Symposium on Conducting Polymers", Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 23, 73 (1982)

(70) C. HAMANN (Hrsg.), "Organische Festkörper und organische dünne Schichten", Akademische Verlagsanstalt, Leipzig (1978)

(71) T. J. DEVREESE, R. P. EVRARD, V.-E. van DOREN (Hrsg.), "Highly Conducting One-Dimensional Solids", Plenum Press, New York (1979)

(72) R. B. SEYMOUR (Hrsg.), "Conductive Polymers", Plenum Press, New York (1981)

(73) C. HAMANN, J. HEIN, H. BURGHARDT (Hrsg.), "Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter", Vieweg, Braunschweig (1981)

(74) J. S. MILLER (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds", Band 1 - 3, Plenum Press, New York (1982)

(75) F. GUTSMANN, L. E. LYONS, "Organic Semiconductors", Wiley, New York (1967)

(76) F. L. VOGEL (Hrsg.), "Synthetic Metals", Elsevier Sequoiva, Lausanne (1979)

(77) M. L. KHIDECKEL u. E. I. ZHILYAEVA, Synth. Met., 4, 1 (1981)

(78) M. M. LABES, P. LOVE u. L. F. NICHOLS, Chem. Rev., 79, 1 (1979)

(79) C. J. SCHRAMM, D. R. STOJAKOVIC, B. M. HOFFMANN u. T. J. MARKS, Science, 200, 47 (1978)

(80) M. HANACK, F. F. SEELIG u. J. STRÄHLE, Z. Naturforsch., 34a, 983 (1979)

(81) J. E. METZ, Dissertation, Tübingen (1983)

(82) R. G. CLEMMER, Diss. Abstr. Int. B, 38, 674 (1977)

(83) S. F. RICE u. H. B. GRAY, J. Am. Chem. Soc., 103, 1593 (1981)

(84) K. R. MANN, J. A. THICH, R. A. BELL, C. L. COYLE u. H. B. GRAY, Inorg. Chem., 19, 2462 (1980)

(85) K. R. MANN u. H. B. GRAY, Adv. Chem. Ser., 173, 225 (1979)

(86) S. F. RICE u. H. B. GRAY, J. Am. chem. Soc., 105, 4571 (1983)

(87) J. L. MARSHALL, S. R. STOBER u. H. B. GRAY, J. Am. Chem. Soc., 106, 3027 (1984)

(88) K. A. HOFFMANN u. G. BUGGE, Chem. Ber., 40, 1772 (1907)

(89) W. SCHÖNINGER, Microchim. Acta, 123 (1955)

(90) D. T. CROMER u. J. B. MANN, Acta Cryst., 24A, 321 (1968)

(91) P. M. de WOLFF, Acta Cryst., 10, 590 (1957)

(92) J. W. VISSER, J. Appl. Cryst., 2, 89 (1969)

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, M. Brendle, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, B. Haas,
G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, W. Hewers, V. Hoffmann,
G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner,
I.-P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann,
G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel,
V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr,
W. Viebahn, W. Voelter, W. Zeil

LEBENSLAUF

Persönliche Daten

Geburtstag:	12. September 1954
Geburtsort:	Alberweiler, Kr. Biberach
Eltern:	Karl Burger Agnes Burger, geb. Frankenhauser
Familienstand:	verheiratet seit 9. Oktober 1981 mit der Realschullehrerin Susanne Burger, geb. Digel

Ausbildung

Schulbildung:	1961 - 1967	Volksschule Alberweiler
	1967 - 1968	Hauptschule Schemmerhofen
	1968 - 1974	Staatliches Aufbaugymnasium Saulgau Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Berufsausbildung:	1974 - 1980	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen Abschluß: Diplomprüfung
	Jan. - Aug. 1981	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. J. Strähle "Synthese und Eigenschaften polymerer Komplexe des zweiwertigen Platins mit Phthalsäuredinitril als Brückenligand"
	Sept. 1981 - Okt. 1984	Vorliegende Dissertation über "Synthese, Struktur und Eigenschaften von Pyrazol- und Parazolatokomplexen des zweiwertigen Platins" unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle

Berufstätigkeit

seit Sept. 1981	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Druck und Gesamtherstellung:
H. Hummel, Bismarckstr. 116/6
D-7410 Reutlingen, Tel. 07121/46377